

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

PHAM-QUANG-THO

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherches C.N.R.S.

Première Thèse

POLYMÉRISATION ANIONIQUE DU CHLORURE DE VINYLE PAR LE CHLORURE DE TERTIOBUTYL-MAGNÉSIUM EN SOLUTION TETRAHYDROFURANNIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 9 juillet 1964 devant la Commission d'Examen

MM. PRETTE

Président

COLONGE

T. TRAMBOUZE

A. GUYOT

} Examinateurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0020

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

PHAM-QUANG-THO

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherches C.N.R.S.

Première Thèse

POLYMÉRISATION ANIONIQUE DU CHLORURE DE VINYLE PAR LE CHLORURE DE TERTIOBUTYL-MAGNÉSIUM EN SOLUTION TETRAHYDROFURANNIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 9 juillet 1964 devant la Commission d'Examen

MM. PRETTRE

Président

COLONGE
T. TRAMBOUZE
A. GUYOT

} Examinateurs

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques

MM. LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans Chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut
Directeur de l'Institut de Recherches sur la
Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant .

A mon Père

A ma Mère

A ma Femme

A mon Fils

Aux êtres qui me sont chers

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté de 1960 à 1964, à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de cet Institut, notre profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Nous sommes heureux de dire notre très vive reconnaissance à Monsieur TRAMBOUZE, directeur de recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt constant et attentif qu'il a manifesté pour notre travail.

Que Monsieur GUYOT, maître de recherche au C.N.R.S., qui nous a judicieusement guidé et conseillé au cours de nos recherches, trouve ici l'expression de toute notre gratitude, pour la part importante qu'il a prise dans l'interprétation des résultats obtenus.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs Guyot de la Hardrouyère, Demarquay, Dutel, pour les spectres de résonance magnétique nucléaire; Monsieur Mathieu et Madame Dechatre nous ont utilement aidé en spectrophotométrie infrarouge. Les participations de Monsieur Guillot à la mise au point des analyses par chromatographie gazeuse et de Mademoiselle Brachet à la synthèse d'un polymère modèle ont été très appréciées.

Nous remercions Monsieur le Professeur Colonge pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être membre de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du C.N.R.S., auquel nous témoignons notre très vive gratitude en la personne de Monsieur Jacquinot et de Monsieur Parrod, notre parrain de recherche.

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

Le chlorure de vinyle se polymérise aisément sous l'influence de la lumière, de la chaleur, de la pression ou en présence de catalyseurs.

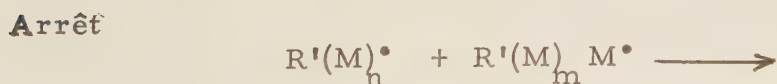
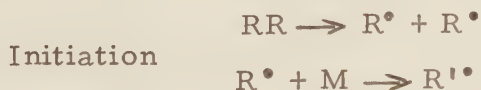
Industriellement, le polychlorure de vinyle(PCV) s'obtient par voie catalytique en présence de peroxydes, peracides, persels, de composés azoïques et diazoïques; et la polymérisation peut s'effectuer selon différentes techniques: en solution, en suspension, en émulsion ou en masse (1 a, b, c, d).

Cette polymérisation, étudiée par un grand nombre de chercheurs (2) admet un mécanisme radicalaire qui comporte essentiellement trois étapes: l'amorçage, la propagation et l'arrêt.

L'amorçage comprend la dissociation du catalyseur en deux radicaux libres et l'attaque d'une molécule de monomère par un de ces radicaux.

Les nouveaux radicaux ainsi produits additionnent un grand nombre de molécules de monomère au cours de la réaction de propagation et il en résulte des chaînes macromoléculaires en croissance.

Le processus de terminaison ou d'arrêt intervient quand, selon la loi du hasard, deux radicaux macromoléculaires se rencontrent en se neutralisant mutuellement. Il peut y avoir soit couplage, soit dismutation.



soit $R'M_{n+1} - M_{m+1}R'$ par couplage

soit $R'M_{n+1} + M_{m+1}R'$ par dismutation

Le PCV ainsi obtenu ne possède pas une structure bien définie. Outre des enchaînements tête-à-tête et tête-à-queue, le polymère présente des ramifications ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ et insaturations ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. La diffraction X de ce polymère révèle son aspect essentiellement amorphe, le manque de cristallinité étant dû à l'irrégularité des processus de croissance ⁽⁷⁾.

Récemment, de nombreux chercheurs ont tenté d'obtenir un PCV de structure plus régulière. Pour cela, WHITE ⁽⁸⁾ irradie le chlorure de vinyle (CV) dans un complexe d'urée. ROSEN, BURLEIGH et GILLESPIE ⁽⁹⁾ et parallèlement, IMOTO, TAKEMOTO et NAKAI ⁽¹⁰⁾ effectuent une polymérisation radicalaire en présence d'aldéhydes. L'augmentation du taux de cristallinité a été décelée par diffraction X et absorption I.R. Il s'est révélé que ces polymères ont une cristallinité équivalente à celle des PCV industriels polymérisés par irradiations U.V. à -70°C.

Jusqu'à présent, peu d'études ont été faites sur la polymérisation ionique du chlorure de vinyle. L'utilisation d'un générateur de carbanion tel qu'un composé organo-magnésien fut signalé la première fois par BRUYLANTS et ses collaborateurs ⁽¹¹⁾ qui ont obtenu des trimères du nitrile crotonique en présence de bromure d'éthyl-magnésium.

En ce qui concerne la polymérisation anionique proprement dite et les monomères vinyliques plus polaires que le chlorure de vinyle, BEAMAN ⁽¹²⁾ a polymérisé le méthyl-acrylonitrile avec du bromure de butyl-magnésium ou du bromure de phényl-magnésium; CHAMPETIER et ses collaborateurs ⁽¹³⁾ ont synthétisé des polyméthacrylates de méthyle cristallins en amorçant la réaction avec soit du bromure d'éthyl-magnésium, soit du bromure de phényl-magnésium.

La première polymérisation du chlorure de vinyle par les organo-magnésiens fut tentée en 1953. YOSHIDA et MORIKAWA⁽¹⁴⁾ ont remarqué que le bromure d'éthyl-magnésium provoque la réaction, que le bromure de benzyl-magnésium se révèle moins efficace et que le bromure de phényl-magnésium ne possède aucune activité catalytique. Ces auteurs ont proposé un mécanisme de polymérisation radicalaire.

Plus récemment, vers 1957, la Société belge SOLVIC⁽¹⁵⁾ dépose un brevet dans lequel elle met en évidence une activité catalytique intéressante des bromures d'alcoyl-magnésium dont le radical alcoyle est tertiaire.

Dans la présente étude nous nous proposons de faire une recherche approfondie du mécanisme de la polymérisation du chlorure de vinyle par les composés organo-magnésiens.

Pour simplifier les conditions opératoires, nous n'utiliserons pratiquement qu'un seul organo-magnésien: le chlorure de tertio-butyl-magnésium (tert Bu Mg Cl). De plus, nous avons choisi d'étudier la cinétique de la polymérisation en phase homogène.

Parmi les solvants susceptibles d'être utilisés, le tétrahydrofurane (THF) semble remplir toutes les conditions exigées. En effet, c'est un excellent solvant du PCV et l'organo-magnésien utilisé comme catalyseur, le tertBuMgCl , se prépare aisément dans cet éther hétérocyclique de forte basicité de Lewis.

L'exposé de nos recherches comprend:

I - L'étude cinétique qui comporte un exposé rapide sur les matières premières utilisées et les techniques expérimentales concernant la polymérisation et les mesures cinétiques.

II - L'étude structurale qui englobe les investigations sur la macrostructure du PCV obtenu (cristallinité, degrés de polymérisation et distribution de masses) et sur la microstructure (analyse par absorption I.R. et résonance magnétique nucléaire) de la chaîne macromoléculaire.

III - Les hypothèses sur un mécanisme détaillé concernant les différentes étapes de la polymérisation d'après la cinétique de la réaction et la structure de PCV obtenu.

IV - Les critiques sur les mécanismes proposés en conclusion générale.

Chapitre I

ETUDE CINETIQUE

A - MATIERES PREMIERES

1- Solvant, monomère

Le solvant, tétrahydrofuranne (THF), produit commercial, est préalablement séché sur sulfate de sodium anhydre, puis sur sodium métallique en fils. Avant l'emploi, il est distillé sur sodium et sous courant d'azote purifié et conservé sur sodium.

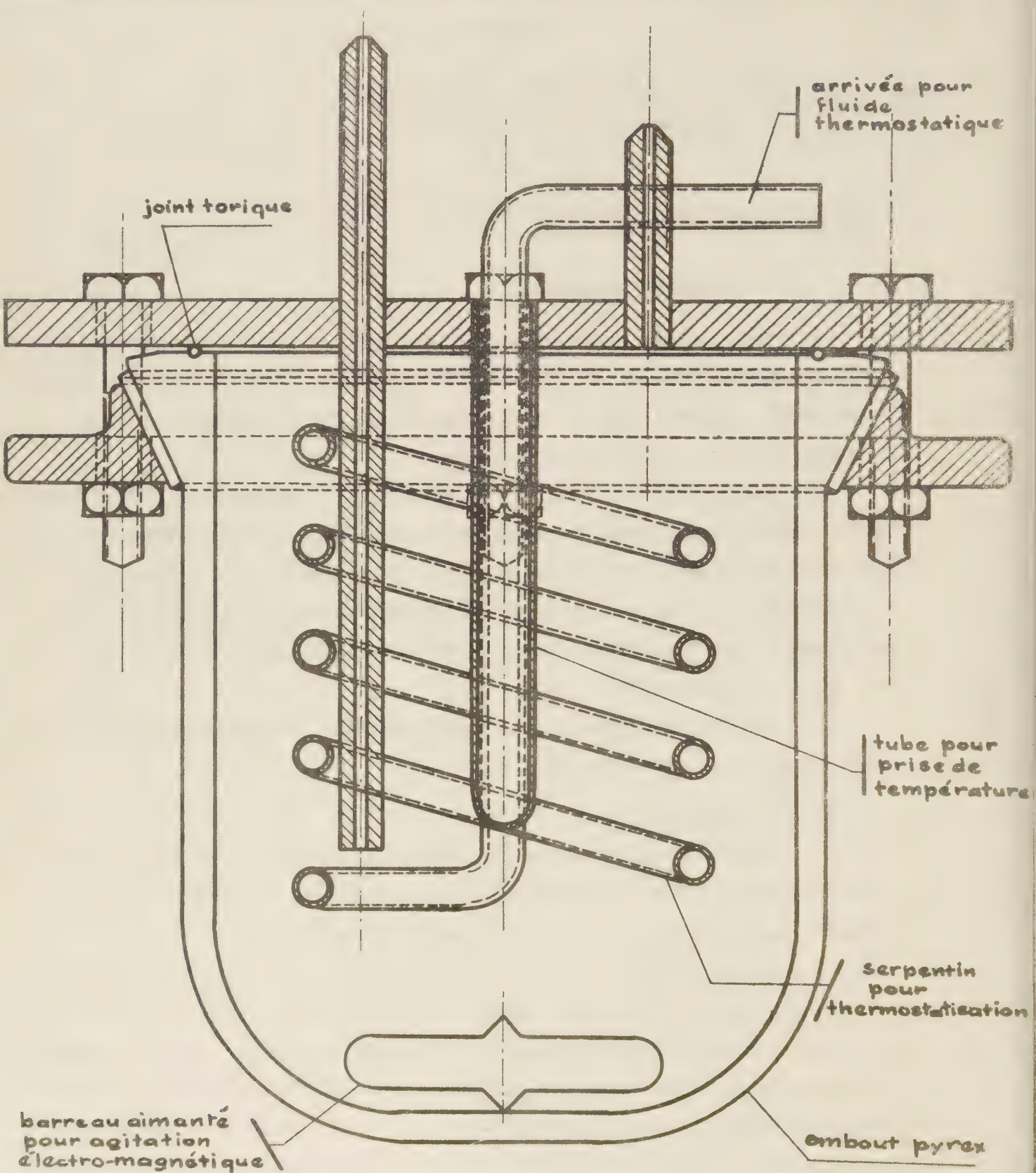
Le monomère, chlorure de vinyle (CV), est purifié par barbotage lent à travers une solution aqueuse concentrée de soude afin d'éliminer des inhibiteurs tels que l'hydroquinone et le tertbutylcatéchol et toutes traces d'acide chlorhydrique provenant de sa décomposition. Le gaz ($PE = -14,5^{\circ}C$) est ensuite desséché sur potasse en pastilles et piégé à froid dans un réservoir en acier inoxydable.

En vue de l'analyse quantitative par chromatographie gazeuse, on utilise aussi du N-Butane à 99,8 %.

2- Catalyseurs

Le chlorure de t-Butyle s'obtient par action de l'acide chlorhydrique commercial sur l'alcool butylique tertiaire (¹⁶). Le produit pur est recueilli par distillation fractionnée entre 49,5 et 52°C.

Le catalyseur, chlorure de tertibutyl magnésium (tBuMgCl) se prépare par action directe d'un grand excès de magnésium en tournures sur le chlorure de tert-Butyle en solution tétrahydrofurannique. Aucun initiateur (cristal d'iode, autres organomagnésiens, etc...) n'a été utilisé pour amorcer la réaction. La solution limpide obtenue après décantation est filtrée dans une burette en pyrex à parois épaisses pouvant supporter la pression.



enceinte à réaction

Fig. 1

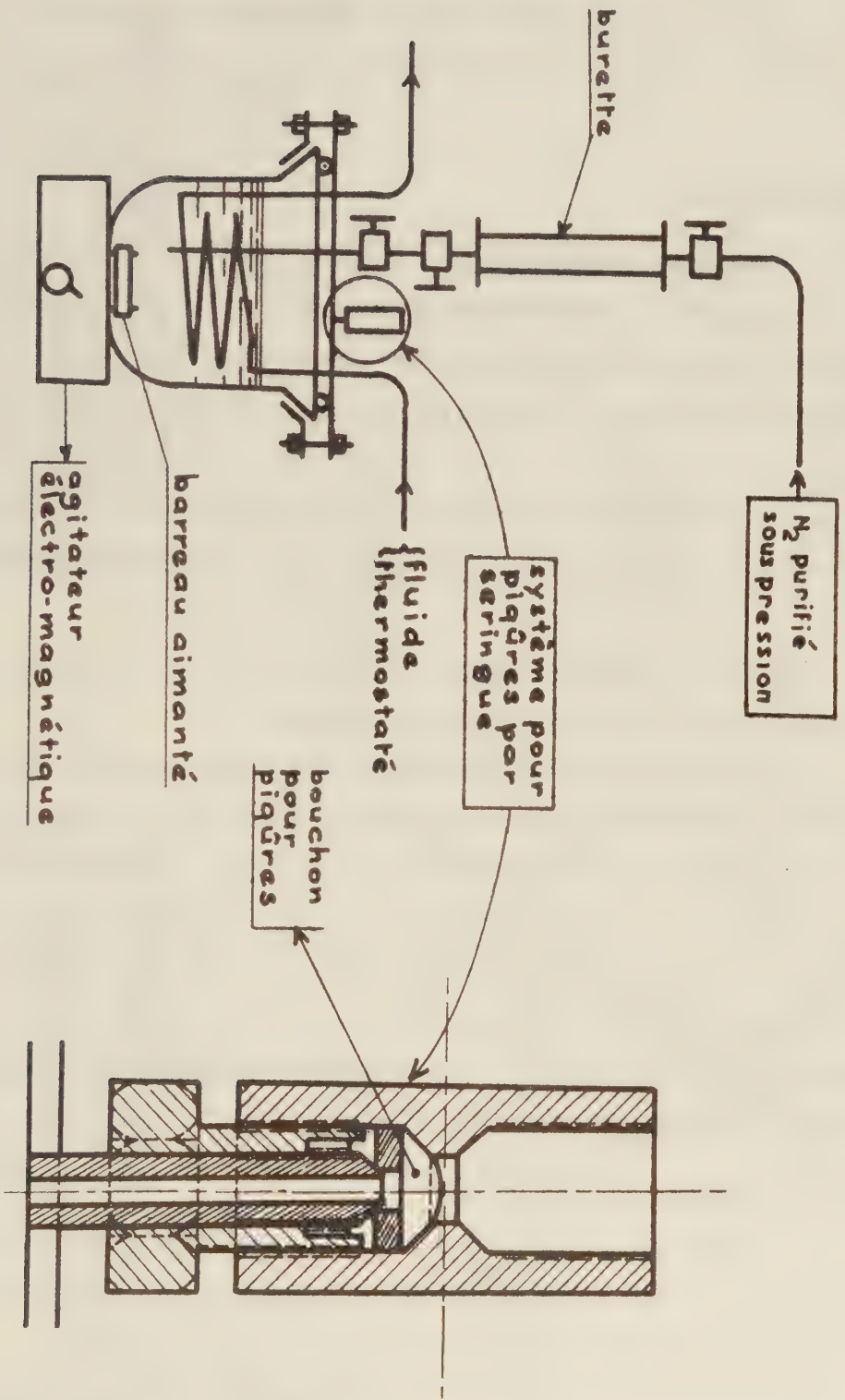


Fig. 2

Une partie aliquote de cette solution est analysée par dosage acido-basique en présence de phénol-phtaléine selon la méthode de GILMAN (¹⁷), toutefois on ne peut obtenir qu'une précision limitée.

B - APPAREILLAGE

1- Enceinte réactionnelle - Figure 1 -

L'enceinte à polymériser est un embout en pyrex épais, de contenance 1 litre, et pouvant supporter des pressions inférieures à 5 atmosphères. Elle est fermée par un couvercle en acier inoxydable sur lequel sont adaptés :

- Un serpentin en acier inoxydable pour fluide thermostatisé, la régulation de la température étant assurée par un ultra-thermostat type Colora.

- Un tube plongeant pour introduction de divers réactifs, fermé par une vanne en acier inoxydable type Prolabo.

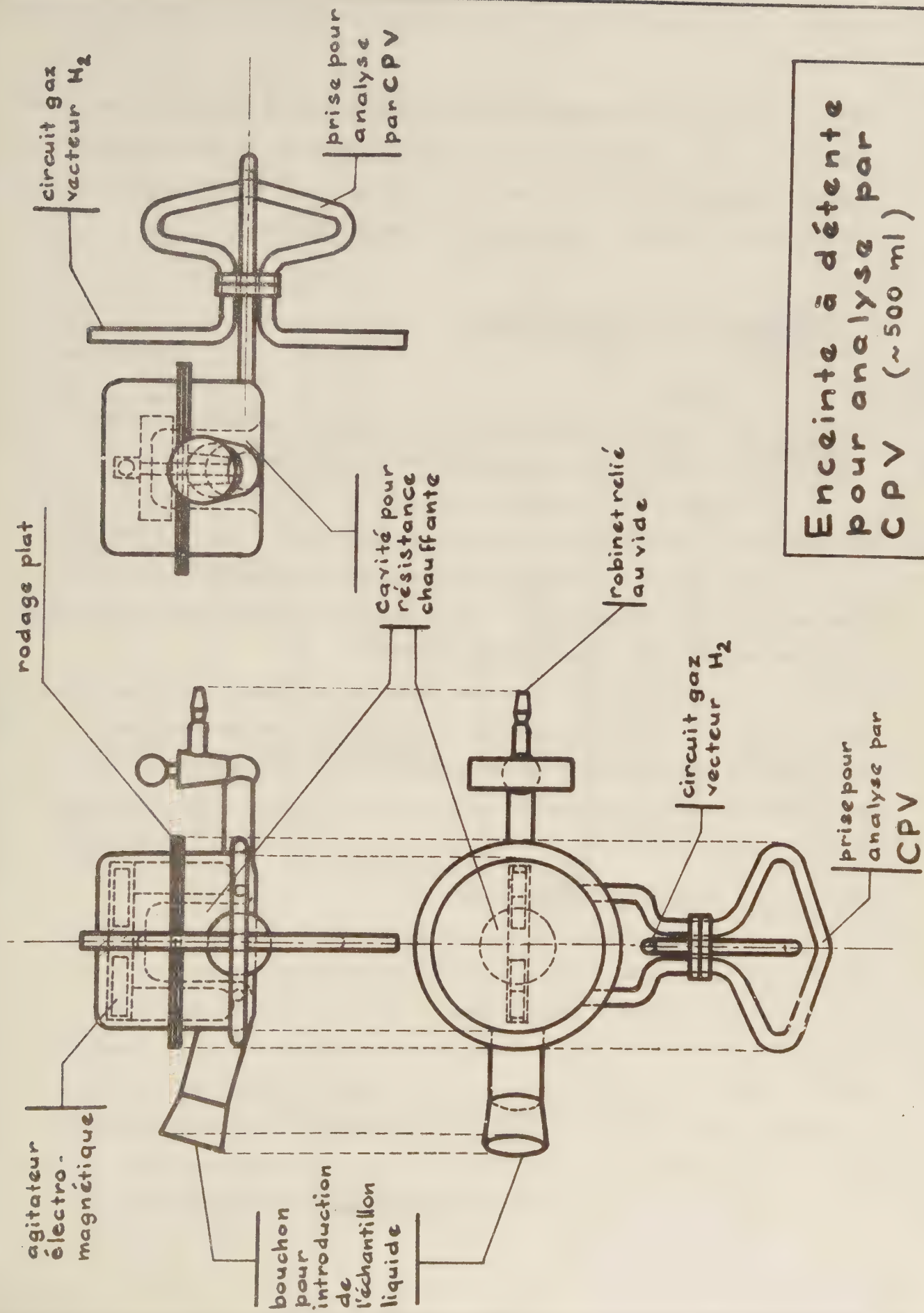
- Un système pour prélèvement par seringue hypodermique en vue de l'analyse par chromatographie gazeuse (figure 2).

L'étanchéité du système est assurée par un joint torique en néoprène. Le milieu réactionnel est brassé par agitation électro-magnétique. Une plaque mince en acier inoxydable, fixée à l'intérieur du serpentin, oblige le liquide brassé à monter à la surface, ce qui assure une bonne homogénéité de la phase liquide. Comme le CV se polymérise sous l'action des radiations, l'ensemble est protégé contre la lumière.

2- Charge

La charge comprend le solvant introduit par siphonnage sous vide, le N-butane et le monomère qui pénètrent dans l'enceinte réactionnelle sous l'effet de leur propre pression.

Le chlorure de vinyle et le THF sont miscibles en toute proportion,



Enceinte à détente
pour analyse par
CPV (~500 ml)

Fig. 3

mais le mélange s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. Pour éviter toute perturbation thermique sur la vitesse initiale de polymérisation, la solution catalytique est introduite en dernier lieu sous pression d'azote purifié, après que l'équilibre thermique soit atteint (figure 2).

C - CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

1- Principe

La chromatographie gazeuse présente des intérêts suivants:

- l'analyse s'effectue rapidement (quelques minutes),
- la prise d'échantillon est faible ($\sim 0,5$ ml) ce qui évite toute correction de la composition du milieu réactionnel.

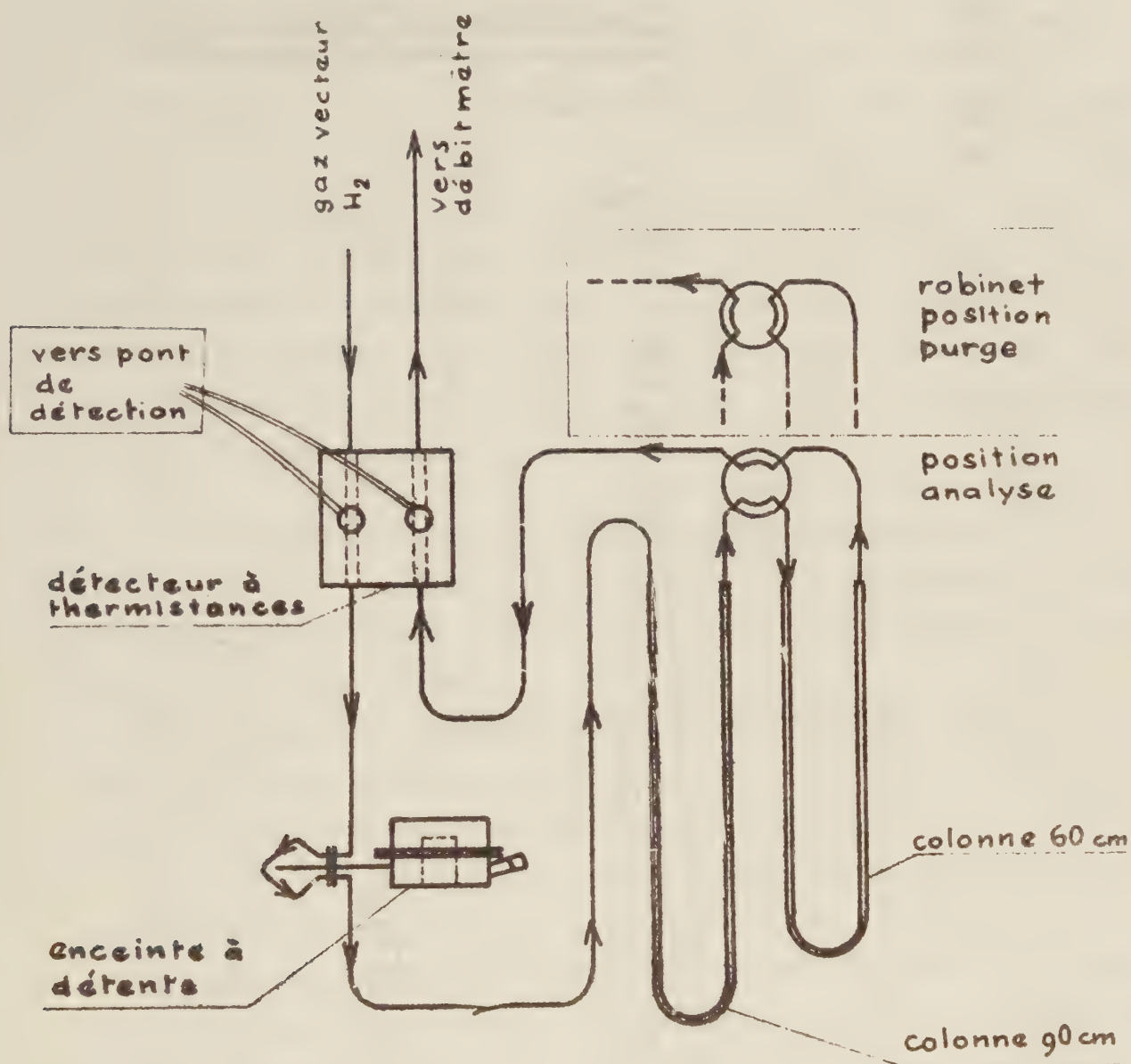
Le principe consiste à mesurer une concentration variable de la substance au cours du temps par rapport à une concentration constante d'un corps inerte vis-à-vis de la réaction à étudier.

Le problème qu'il nous faut résoudre consiste à mesurer les variations de concentration en CV dans le milieu réactionnel au cours de la polymérisation de ce monomère par le tertBuMgCl. Le corps inerte, de concentration constante choisi pour servir comme étalon de mesure est le n-butane purifié.

2- Enceinte à détente (figure 3)

Les prélèvements de l'ordre de 0,5 ml sont faits dans la phase liquide au moyen d'une seringue hypodermique munie d'un trocart(aiguille fermée par un robinet). L'échantillon est ensuite introduit par piqure dans une enceinte fermée, de 500 ml environ, préalablement vidée. La vaporisation totale et instantanée du liquide est réalisée par chauffage de l'enceinte. L'agitation électromagnétique assure l'homogénéité du mélange gazeux.

Le système qui nous permet de faire des prises aliquotes d'échantillons gazeux est constitué par deux rodages plats percés de quatre trous



UNITE D'ANALYSE
par
CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE

Fig.4

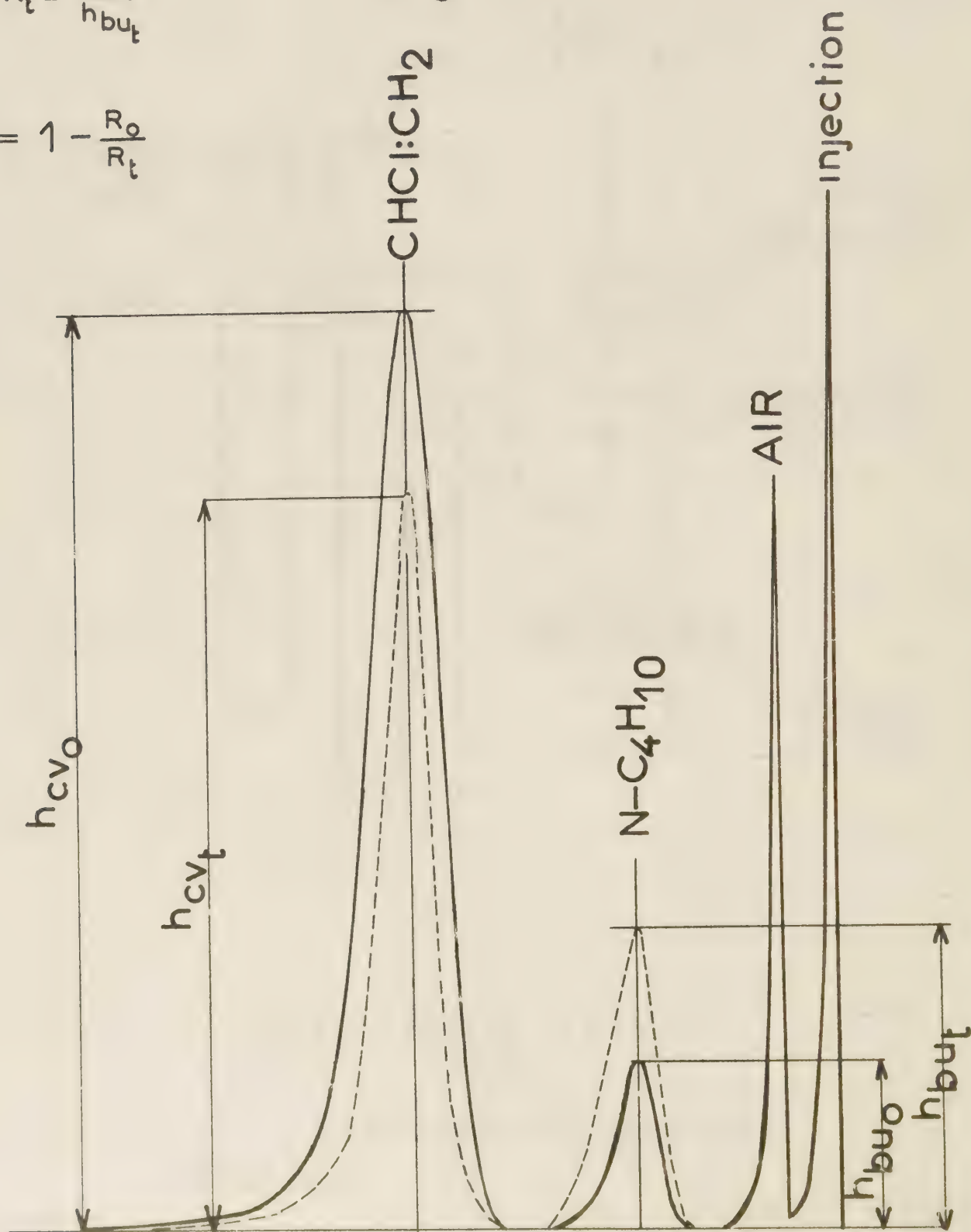
$$R_o = \frac{h_{cv_o}}{h_{bu_o}}$$

$$R_t = \frac{h_{cv_t}}{h_{bu_t}}$$

$$\rho = 1 - \frac{R_o}{R_t}$$

CHROMATOGRAMME

Fig.5



pouvant tourner sur eux-mêmes autour d'un axe perpendiculaire aux surfaces de contact, dont l'un est doté de quatre canalisations, l'autre étant fermé par deux boucles de volume égal à 0,5 ml environ. Deux des quatre canalisations mettent l'une des deux boucles en communication permanente avec l'enceinte à détente, les deux autres fermant le circuit de gaz vecteur (H_2) par l'intermédiaire de la deuxième boucle. Le tout est monté en amont de la colonne de chromatographie. Ainsi, on introduit l'échantillon gazeux dans le circuit d'analyse en tournant les boucles d'un quart de tour. Cette opération peut être répétée autant de fois qu'on le juge nécessaire.

3- Unité d'analyse par chromatographie gazeuse (figure 4)

La phase stationnaire est constituée par du phosphate de tricrésyle (PTC) déposé sur cellite 22 (15 % en poids par rapport à la cellite) dans une colonne de 4 mm de diamètre.

La détection s'effectue dans un bloc en laiton équipé de deux thermostances appariées. La mesure et l'enregistrement sont assurés par un galvanomètre enregistreur adapté Graphispot-Sefram type GRC.

Le chromatogramme comporte, outre le pic de NBu et le pic de CV, un pic de THF très éloigné des précédents.

Afin de minimiser le temps mort entre deux analyses successives, une longueur de colonne de 1,5 m est jugée suffisante pour séparer nettement les deux pics nécessaires à la mesure (NBu et CV).

Pour que le pic THF, inutile, ne gêne pas la mesure suivante, la colonne est coupée en deux parties de longueurs respectivement égales à 90 et 60 cm, un robinet à quatre voies qui les relie en série au circuit d'analyse permet de court-circuiter la partie de colonne située en aval (60 cm). Ainsi dès que la mesure est terminée, le court-circuitage permet de chasser le THF à l'air.

Avec une telle colonne, il est possible d'effectuer trois analyses

sur une même prise d'échantillon liquide. On purge l'ensemble avant de procéder à une nouvelle série de mesures.

4- Etalonnages (figure 5)

Théoriquement, nous nous proposons d'étudier la polymérisation du CV par le tertBuMgCl en milieu THF. Mais, en pratique, avec notre méthode d'analyse quantitative par chromatographie gazeuse, nous sommes obligés d'introduire un corps pur inerte, le N-Bu pris comme étalon, mais étranger à la réaction.

La réaction étant ionique, il n'est donc pas conseillé d'ajouter abusivement du NBu pour améliorer la précision des mesures chromatographiques par comparaison, la constante diélectrique (ϵ) du milieu réactionnel risque d'en être fortement modifiée. D'autre part la polymérisation est effectuée en phase homogène, il nous importe de connaître la valeur maximale du rapport N-Bu(mole)/THF(mole) pour laquelle la solubilité du CV dans le THF n'est pas diminuée. Sinon, l'excès du monomère, dû à la présence du N-Bu dans le THF, passe dans la phase gazeuse et se resolubilise au cours de la polymérisation; ceci introduirait des erreurs non négligeables dans les mesures de cinétiques.

Pour un rapport molaire N-Bu/THF inférieur à $3,7.10^{-2}$, nous avons vérifié que la solubilité du monomère CV dans le THF n'est pas modifiée et la courbe d'étalonnage obtenue en portant la concentration observée en monomère par chromatographie en fonction de la concentration introduite est une droite passant par l'origine et dont la pente est égale à l'unité, ceci restant valable jusqu'à une concentration de 4 Ml^{-1} environ en monomère.

L'erreur des mesures quantitatives par chromatographie gazeuse est estimée inférieure à 5 %.

Pour un débit de gaz vecteur (H_2) constant (4 l/h), les concen-

trations en N-Bu et CV sont pratiquement proportionnelles aux hauteurs des pics respectifs.

D - ETUDE CINETIQUE

1- Protocole d'expérimentation

Une pesée est effectuée après l'introduction de chaque produit. La quantité de N-Bu à ajouter est déterminée d'après le poids de THF se trouvant dans l'enceinte réactionnelle

$$\frac{\text{N-Bu (M)}}{\text{THF (M)}} \leq 3,7 \cdot 10^{-2}$$

En troisième lieu, le CV est chargé sous sa propre pression ($\sim 3 \text{ kg/cm}^2$ à 25°C). Une fois l'équilibre thermique atteint, une première mesure par chromatographie gazeuse est faite pour déterminer la concentration initiale en monomère M_0 .

Soit R_0 le rapport initial des hauteurs de pics :

$$R_0 = \frac{(\text{hauteur pic CV})_{t=0}}{\text{hauteur pic N-Bu}}$$

Soit R_t le même rapport au temps t

$$R_t = \frac{(\text{hauteur pic CV})_t}{\text{hauteur pic N-Bu}}$$

Le taux de conversion est donné par

$$\rho = 1 - \frac{R_t}{R_0} \quad (\text{figure 5})$$

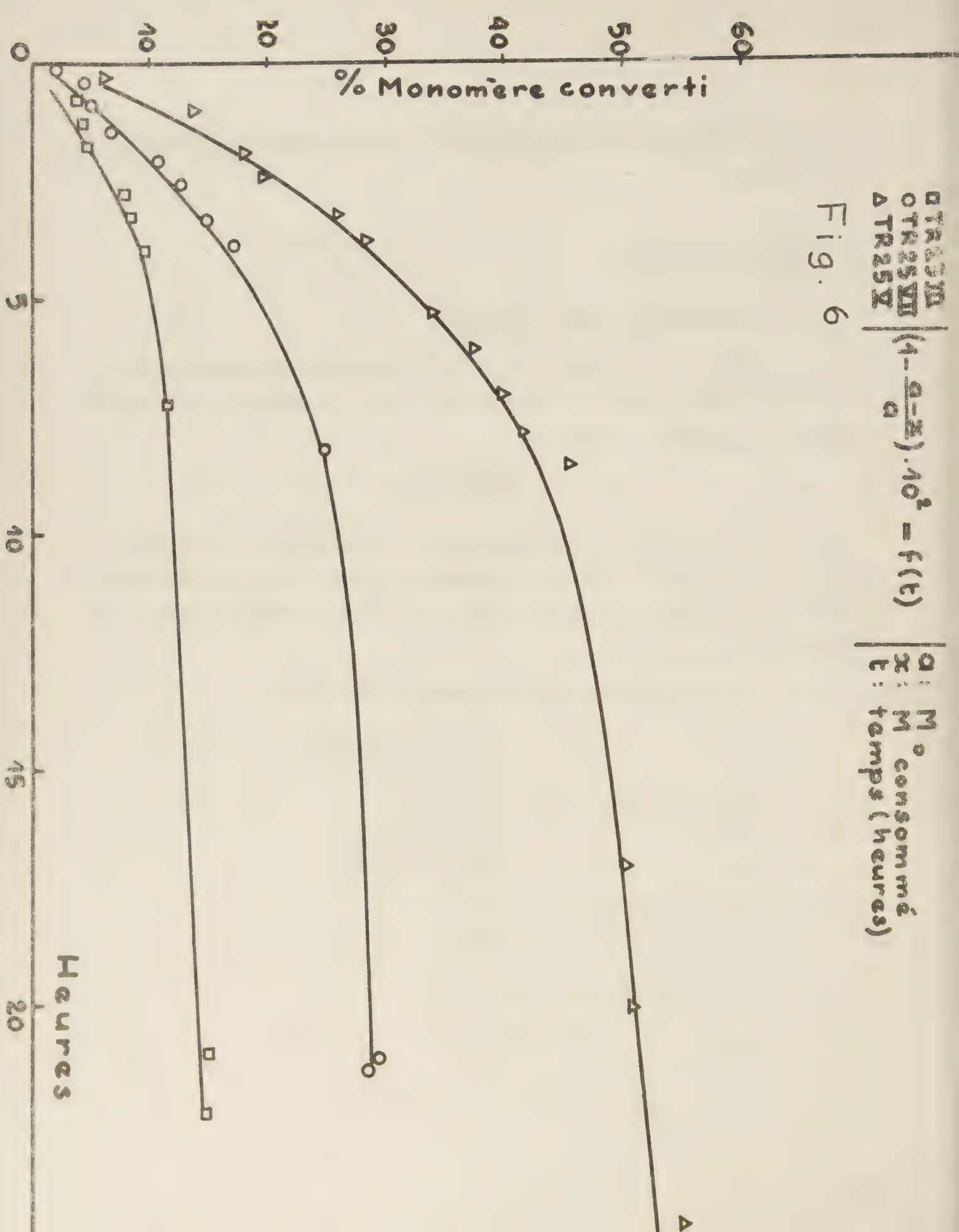
et le pourcentage de monomère converti r

$$r\% = \left(1 - \frac{R_t}{R_0}\right) 100$$

$$\frac{a - TR_{25}^{III}}{OTR_{25}^{III} - TR_{25}^{IV}} \left(1 - \frac{a-x}{a} \right) \cdot 10^2 = f(t)$$

a : M^0 consommé
 x : M^0
 t : temps (heures)

Fig. 6



2- Résultats expérimentaux

En ce qui concerne la cinétique de polymérisation, les concentrations sont calculées par rapport au volume total du milieu réactionnel

$$\text{Volume total} = V_t \text{ en litre}$$

$$V_t (l) = V_{(THF)} + V_{(N-Bu)} + V_{(CV)} + V_{(tBuMgCl, THF)}$$

Nous avons dû admettre que l'additivité en volume se conserve pour le mélange, ce qui risque d'introduire une erreur systématique surtout pour le mélange THF + CV qui dégage une forte chaleur de mixtion. Ainsi, il est nécessaire d'opérer dans les mêmes conditions de concentration en monomère pour que cette erreur systématique soit de même importance.

Trois expériences ont été effectuées à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, selon les conditions précisées dans le tableau I, (figure 6). A cette température, la polymérisation dure 25 heures environ.

TABLEAU I

N° d'essai	C.V.(g)	Solution Vtotal(l)	Concentration $M. l^{-1}$		PCV obtenu (g)
			C.V.	$I_0 = tBuMgCl$	
TR 25 III	144,4	0,516	4,46	$2,85 \cdot 10^{-2}$	15,8
TR 25 V	131,2	0,647	3,24	$14 \cdot 10^{-2}$	66,3
TR 25 VII	127,4	0,603	3,38	$7,5 \cdot 10^{-2}$	30,3

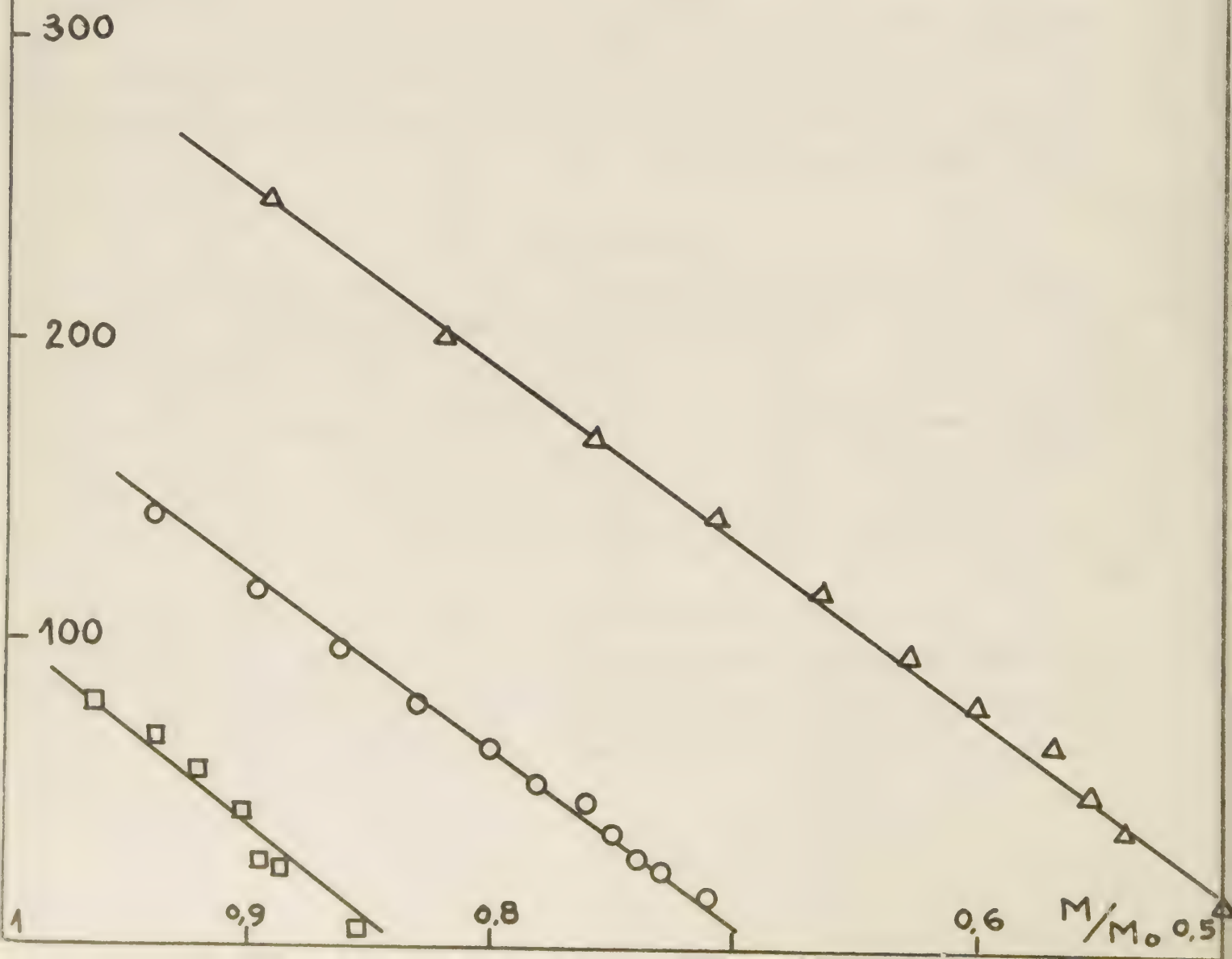
Les rendements déterminés par pesées (6ème colonne, Tableau I) sont inférieurs aux rendements donnés par chromatographie, les polymères de bas degrés de polymérisation étant imprécipitables. Cependant, aux erreurs d'expérience près la concordance est satisfaisante.

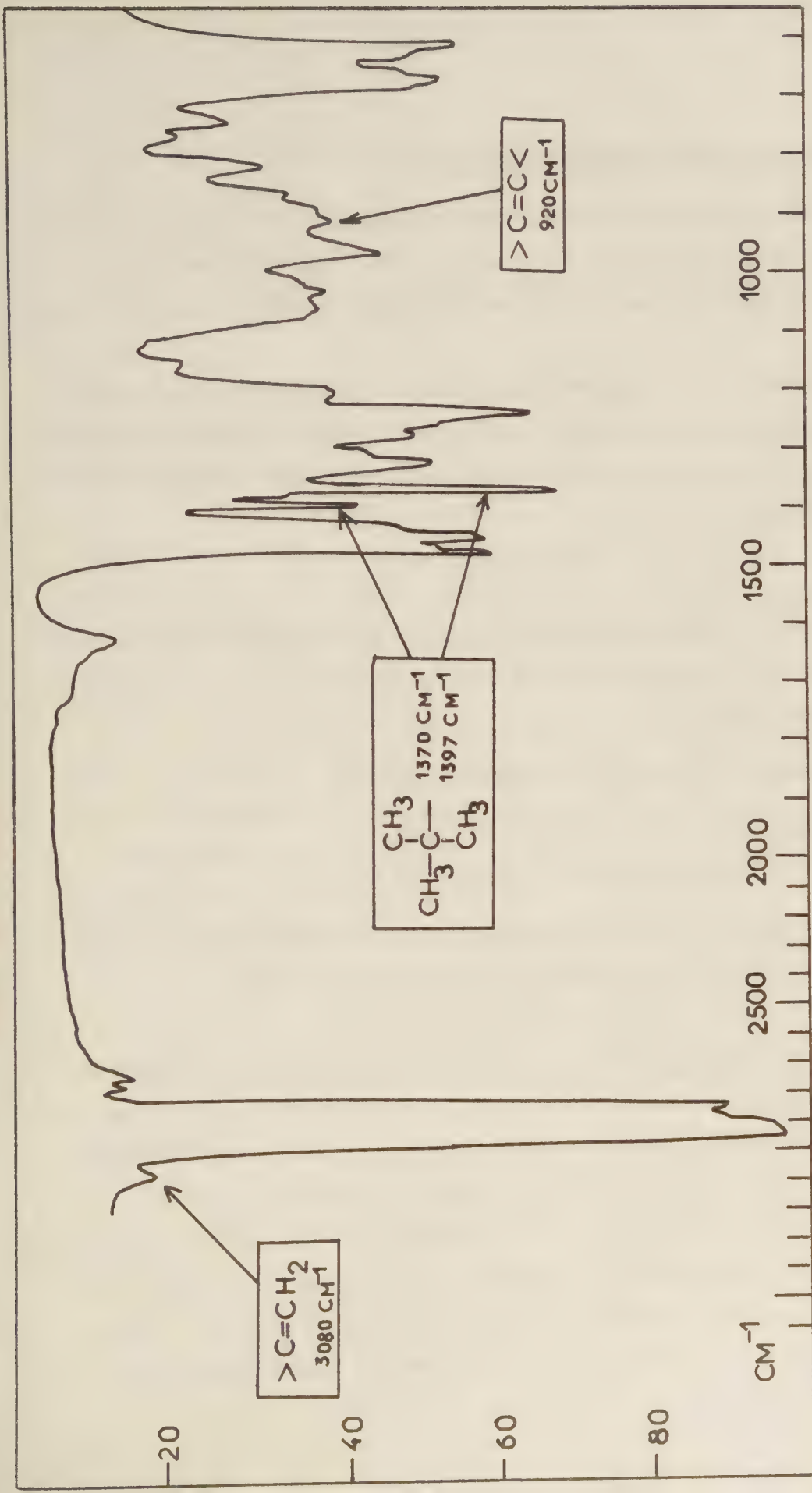
$$\frac{1}{M_0} \left(-\frac{dM}{dt} \right) \cdot 10^7$$

- TR 25 III
- TR 25 VII
- △ TR 25 V

$$\frac{1}{M_0} \left(-\frac{dM}{dt} \right) = f \left(\frac{M}{M_0} \right)$$

Fig. 7





Spectre IR PCV visqueux dP: 5 - fenêtres KBr

Fig. 8

3- Essai d'interprétation théorique

Les courbes de taux de conversion en fonction du temps ne présentent pas de période d'induction et le rendement de la polymérisation tend vers une limite dont la valeur dépend de la concentration initiale en catalyseur (I_0) (figure 6).

L'absence de période d'induction tend à prouver que la réaction d'amorçage est quasiment instantanée ou du moins que la constante de vitesse d'initiation k_i est très grande vis-à-vis de la constante de vitesse de propagation k_p .

$$k_i \gg k_p$$

Car s'il n'en était pas ainsi les courbes de taux de conversion présenteraient un point d'inflexion d'autant plus éloigné de l'origine des temps que k_i serait plus petite.

En portant $\frac{1}{M_0} \left(- \frac{dM}{dt} \right)$ en fonction de $\frac{M}{M_0}$

avec : M = concentration actuelle en monomère

M_0 = concentration initiale en monomère

$\left(\frac{dM}{dt} \right)$ = valeur des tangentes obtenues graphiquement sur les courbes

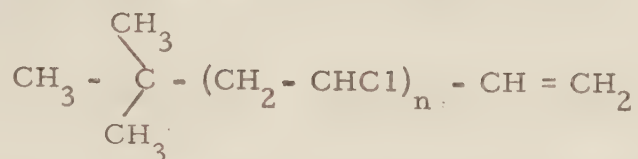
$M = f(t)$ pour les trois expériences faites à 25°C.

nous avons obtenu trois droites parallèles (figure 7).

L'ordre apparent de la réaction par rapport aux concentrations actuelles en monomère est égale à l'unité. La consommation en monomère due à la réaction d'initiation étant négligeable ($I_0 \sim 10^{-2} \cdot Ml^{-1}$) seule la réaction de propagation rend compte du taux de monomère converti.

Le spectre d'absorption I.R. (figure 8) des bas polymères solubles dans le méthanol et précipités par addition d'eau présente deux pics caractéristiques des groupements tertibutyliques vers 1370 et 1397 cm^{-1} et des épaulements vers 920 et 3080 cm^{-1} prouvant que la chaîne polymérique

possède une liaison vinylique terminale. La formule développée de la macromolécule serait:



Du point de vue cinétique tout se passe comme si le processus ne comportait que deux étapes principales: la réaction de propagation et la réaction de terminaison ou d'arrêt.

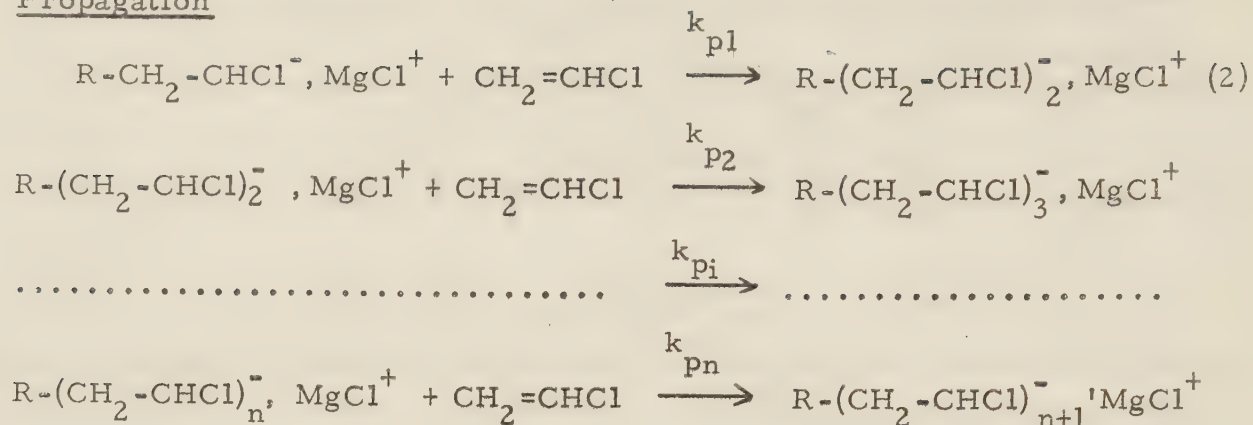
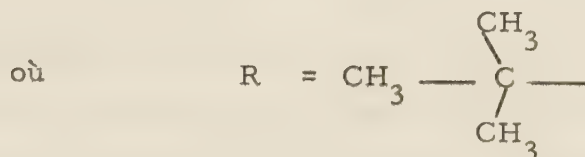
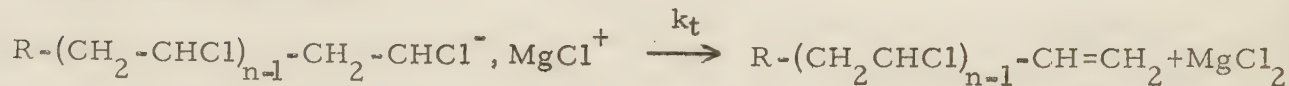
Nous pouvons considérer la réaction d'initiation comme une réaction normale d'attaque, par le réactif de Grignard, d'une double liaison vinylique solvatée par le THF. La réaction de propagation serait, elle aussi, une réaction d'addition d'un composé organo-magnésien sur la double liaison du CV.

La réaction de terminaison ou d'arrêt est rendu probable d'une part, par l'existence de la double liaison terminale du polymère obtenu et d'autre part, du fait que la polymérisation est limitée. L'arrêt correspond en effet à la disparition d'un anion polymère en croissance qui, lui-même, provient de la dissociation du tertBuMgCl.

Compte-tenu de l'ordre 1 de la réaction par rapport aux concentrations actuelles en monomère et l'existence de la réaction d'arrêt, nous pouvons décrire le processus de polymérisation par les trois équations réactionnelles suivantes: initiation ou amorçage, propagation, terminaison ou arrêt.

Initiation

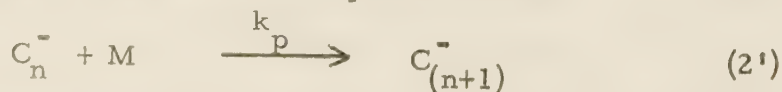


PropagationTerminaison ou arrêt

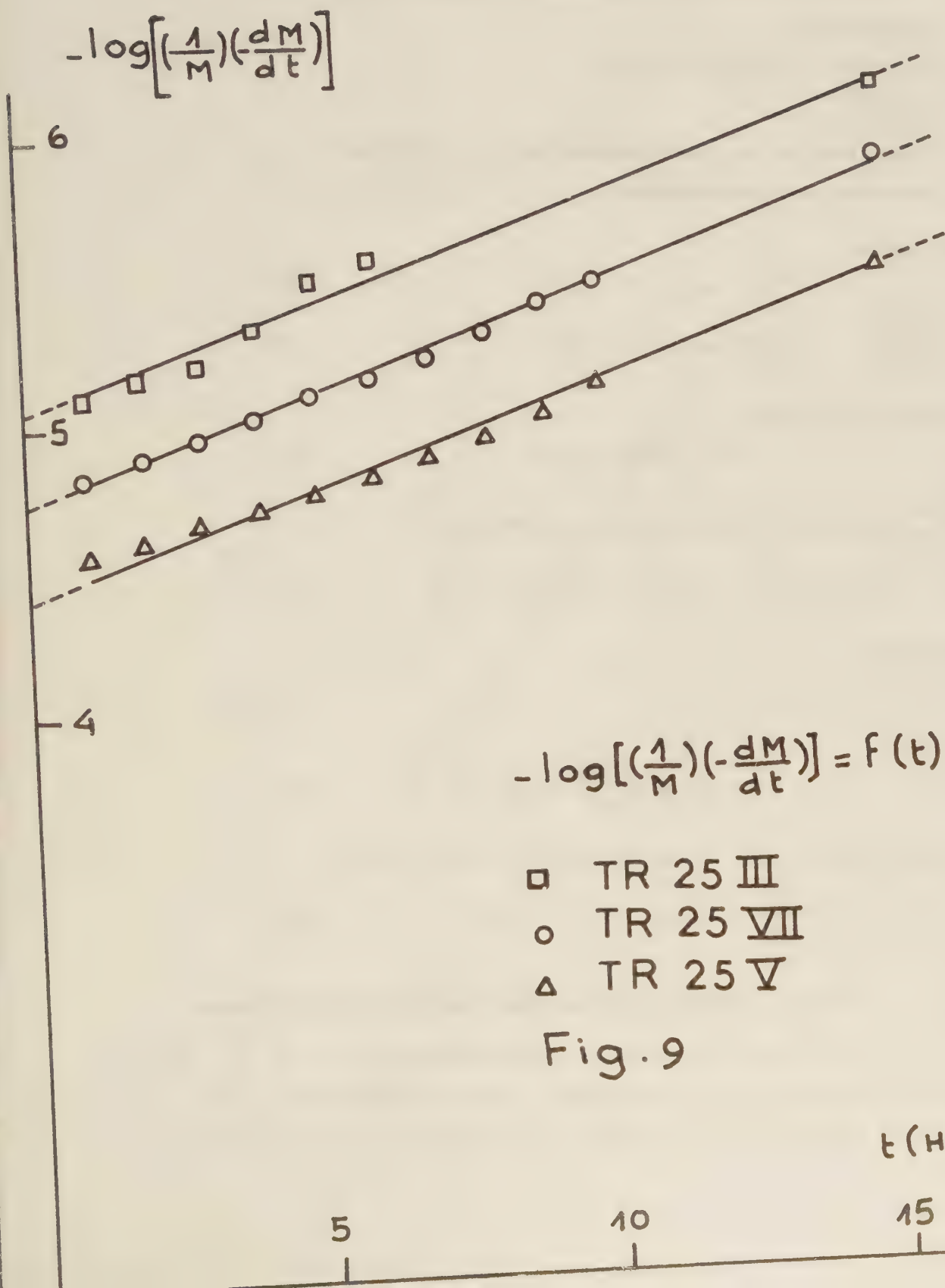
En admettant, comme on le fait généralement, que les constantes de vitesse des différentes réactions de propagation sont égales, soit :

$$k_{p1} = k_{p2} = k_{p3} = \dots = k_{pi} = \dots = k_{pn}$$

les équations cinétiques concernant les réactions de propagation (2) et d'arrêt (3) peuvent s'écrire de la façon suivante :



La réaction d'initiation étant considérée comme instantanée



C_n^- anions polymères en croissance de degré de polymérisation $dP = n$

M monomère

P_n polymère arrêté de $dP = n$

soient:

C^- concentration en anions polymères en croissance

M concentration en monomère

Nous avons:

$$- \frac{dC^-}{dt} = k_t \cdot C^- \quad (4)$$

$$\text{et} \quad - \frac{dM}{dt} = k_p \cdot C^- \cdot M \quad (5)$$

L'intégration donne:

$$C^- = C_0^- \exp(-k_t \cdot t) \quad (6)$$

où C_0^- : concentration initiale en centres actifs

$$\text{et } M = M_0 \exp \left\{ \frac{k_p}{k_t} C_0^- [\exp(-k_t \cdot t) - 1] \right\} \quad (7)$$

En posant:

$$\exp(-k_t \cdot t) = \theta$$

$$C^- = C_0^- \cdot \theta$$

$$M = M_0 \exp \left[\frac{k_p}{k_t} C_0^- (\theta - 1) \right] \quad (7')$$

La forme linéaire de l'équation dérivée de (7') est:

$$\log \frac{1}{M} \left(- \frac{dM}{dt} \right) = \log k_p \cdot C_0^- - (\log e) \cdot k_t \cdot t \quad (8)$$

4- Vérification expérimentale des résultats cinétiques

En portant les valeurs expérimentales de $\log \left[\frac{1}{M} \left(- \frac{dM}{dt} \right) \right]$ en fonction du temps nous avons obtenu, pour les expériences à 25°C (TR 25 III, TR 25 V, TR 25 VII) trois droites parallèles dont la pente donne k_t , constante

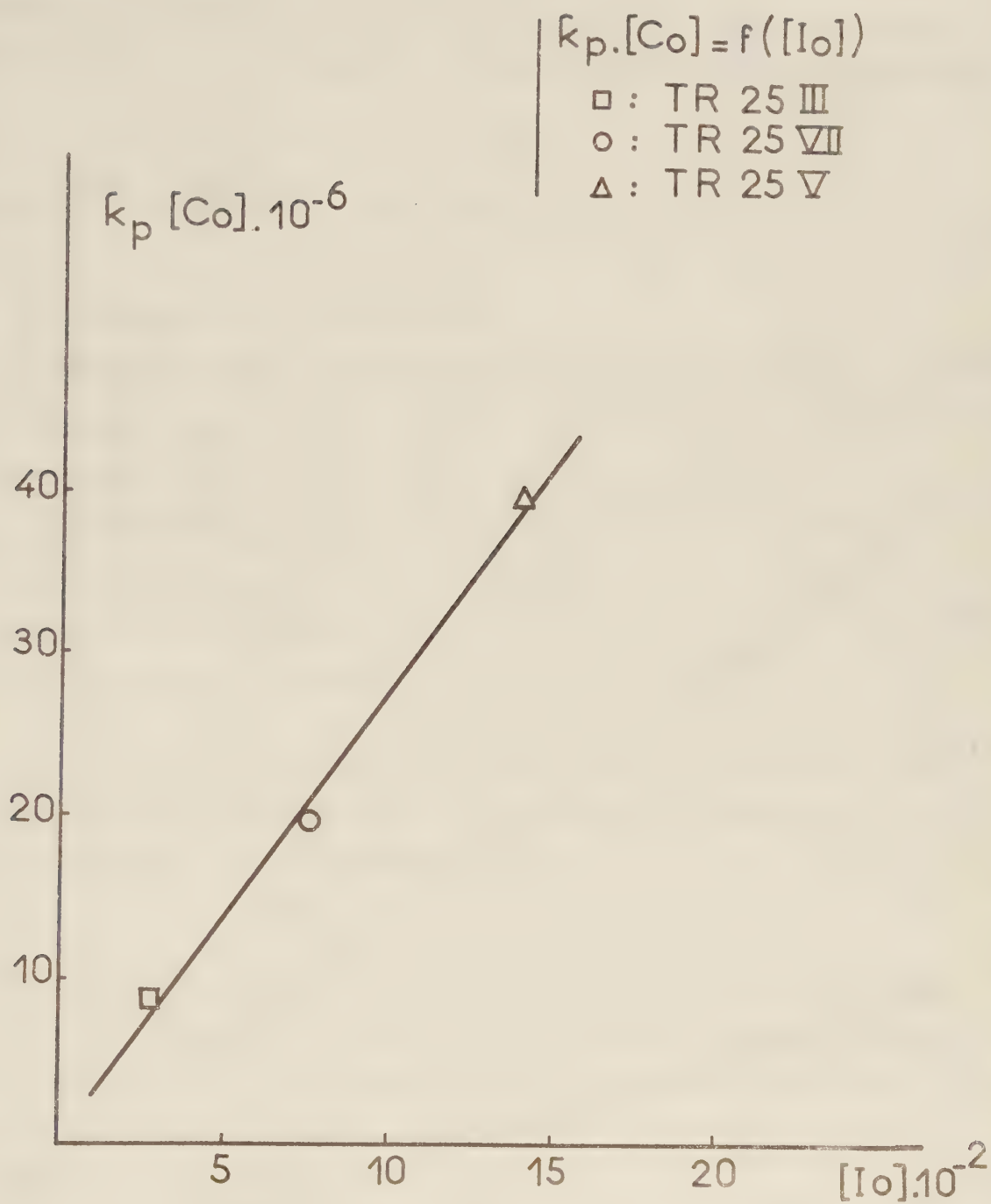
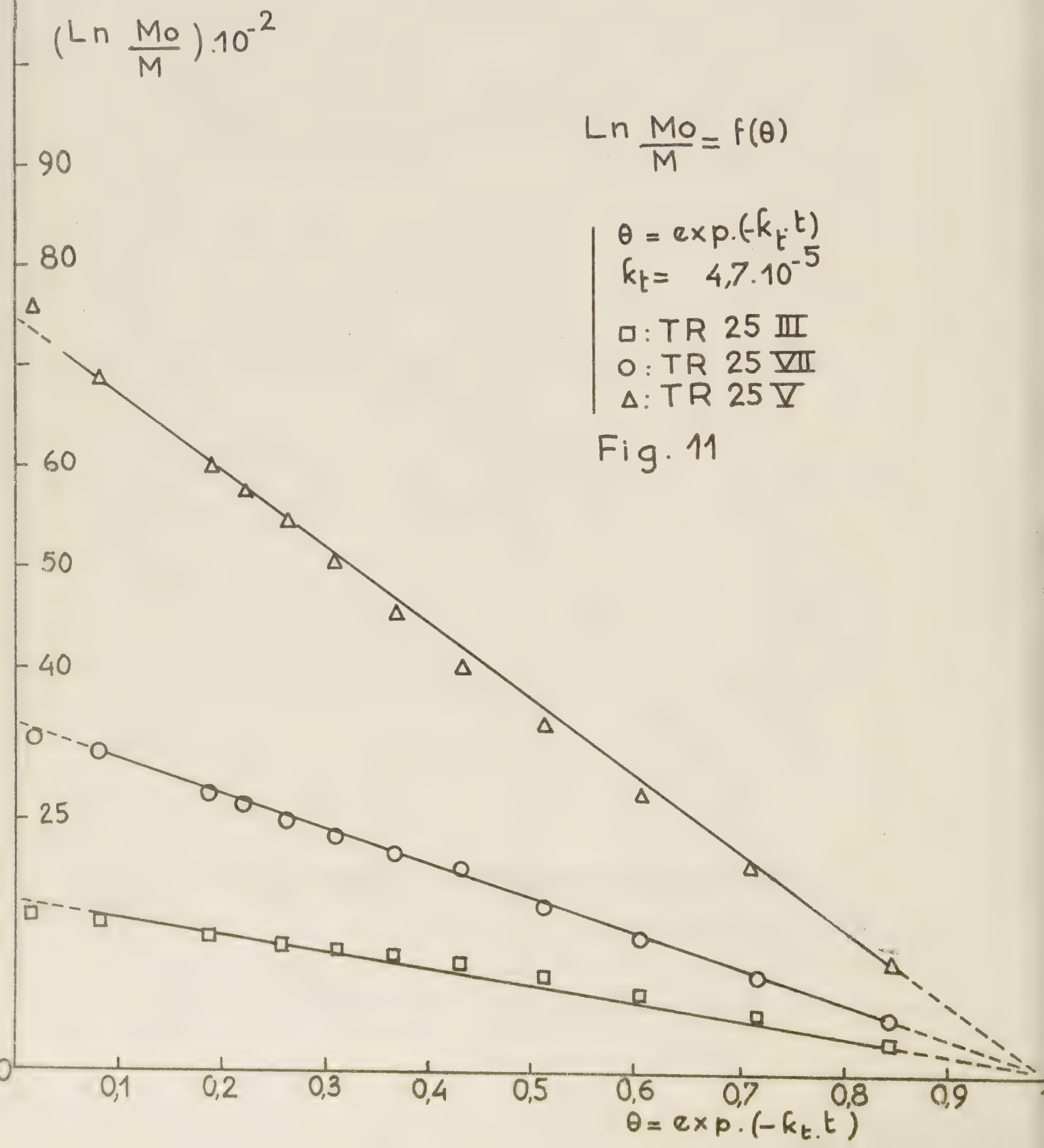


Fig.10



de vitesse de la réaction de terminaison. L'extrapolation de ces trois droites à l'origine des ordonnées fournit des valeurs de $k_p \cdot C_0^-$ (figure 9), produit la constante de vitesse de propagation par la concentration initiale en centres actifs.

$$k_t = (4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

Les différentes valeurs de $k_p C_0^-$ sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II

N° Essai	TR 25 III	TR 25 V	TR 25 VII
$I_0 \text{ (Ml}^{-1}\text{)}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$14 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
$k_p \cdot C_0^-$ ($\text{sec}^{-1} \cdot \text{Ml}^{-1}$)	(a) $8,7 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$
	(b) $8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$

(a) détermination par équation (8)

(b) détermination par équation (7)

Si l'on admet une dissociation totale du réactif de Grignard ainsi qu'une initiation instantanée, la concentration initiale en centres actifs serait égale à la concentration en catalyseur introduit.

$$C_0^- = I_0$$

La représentation graphique obtenue en portant les valeurs de $k_p \cdot C_0^-$, sur les droites de la figure 9, en fonction de I_0 est une droite passant par l'origine (figure 10), ce qui montre qu'il y a proportionnalité entre C_0^- et I_0 . Et si le coefficient de proportionnalité est égal à l'unité, la pente de la droite $k_p C_0^- = f(I_0)$ donne k_p .

$$k_p = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Cette dernière hypothèse est en contradiction avec le caractère peu ionique de la liaison C-Mg(²¹). Selon Pauling, le pourcentage de liaison ionique

C-Mg n'est que de 27 %.

Avec les valeurs de k_p précédemment obtenues par représentation graphique de l'équation (8) nous pouvons vérifier directement la forme linéaire de l'équation (7') :

$$\text{Log } \frac{M_0}{M} = \frac{k_p}{k_t} C_0^- (1 - \theta) \quad (7'')$$

En portant $\text{Log } M_0/M$ en fonction de θ (figure 11) nous avons obtenu trois droites concourantes dont l'intersection se trouve sur l'abscisse au point $\theta = 0$.

Les ordonnées à l'origine $\theta = 0$ ou les pentes de ces droites permettent une nouvelle détermination de $(k_p \cdot C_0)$ dont les valeurs sont consignées dans le tableau II.

$\theta = \exp(-k_t \cdot t) = 1$ correspond au temps $t = 0$

$\theta = 0$ correspond à la limite de polymérisation où $t = \infty$.

5- Influence de la température sur la vitesse de polymérisation - Energies d'activation.

Dans le but de déterminer les énergies d'activation, de propagation (ΔE_{0p}) et de terminaison (ΔE_{0t}), nous avons procédé à une série de polymérisations à différentes températures. Les constantes de vitesse de propagation (k_p) et de terminaison (k_t) ont été calculées d'après l'équation (8) en admettant toujours l'égalité entre concentrations initiales, C_0 en centres actifs et I_0 en catalyseur. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau III.

L'application numérique des valeurs de k_p et k_t de l'équation d'Arrhénius

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (9)$$

avec k = vitesse spécifique expérimentale

R = constante des gaz parfaits = 4,57

TABLEAU III

T°C	40 ⁺ 0,5		25 ⁺ 0,5			0 ⁺ 0,5		- (11 ⁺ 0,5)	
N° Essai	TR(40) I	TR(40) II	TR(25) III	TR(25) V	TR(25) VII	TR(0) I	TR(0) II	TR(*11) I	TR(-11) II
$I_0 \cdot 10^{-2}$ (Ml ⁻¹)	4,6	8,02	2,85	14	7,5	12,3	6	8,2	13
$(k_p \cdot C_0) \cdot 10^{-5}$ sec ⁻¹ . Ml ⁻¹	5,25	11	0,87	3,98	1,99	0,48	0,33	0,107	0,148
$k_p \cdot \text{sec}^{-1}$	(1,3 ⁺ 0,1) 10 ⁻³		(2,6 ⁺ 0,3) . 10 ⁻⁴			(4,4 ⁺ 0,4) 10 ⁻⁵		(1,2 ⁺ 0,1) 10 ⁻⁵	
$k_t \cdot \text{sec}^{-1}$	(2 ⁺ 0,2) 10 ⁻⁴		(4,7 ⁺ 0,5) 10 ⁻⁵			(4,6 ⁺ 0,5) 10 ⁻⁶		(3,1 ⁺ 0,3) 10 ⁻⁶	

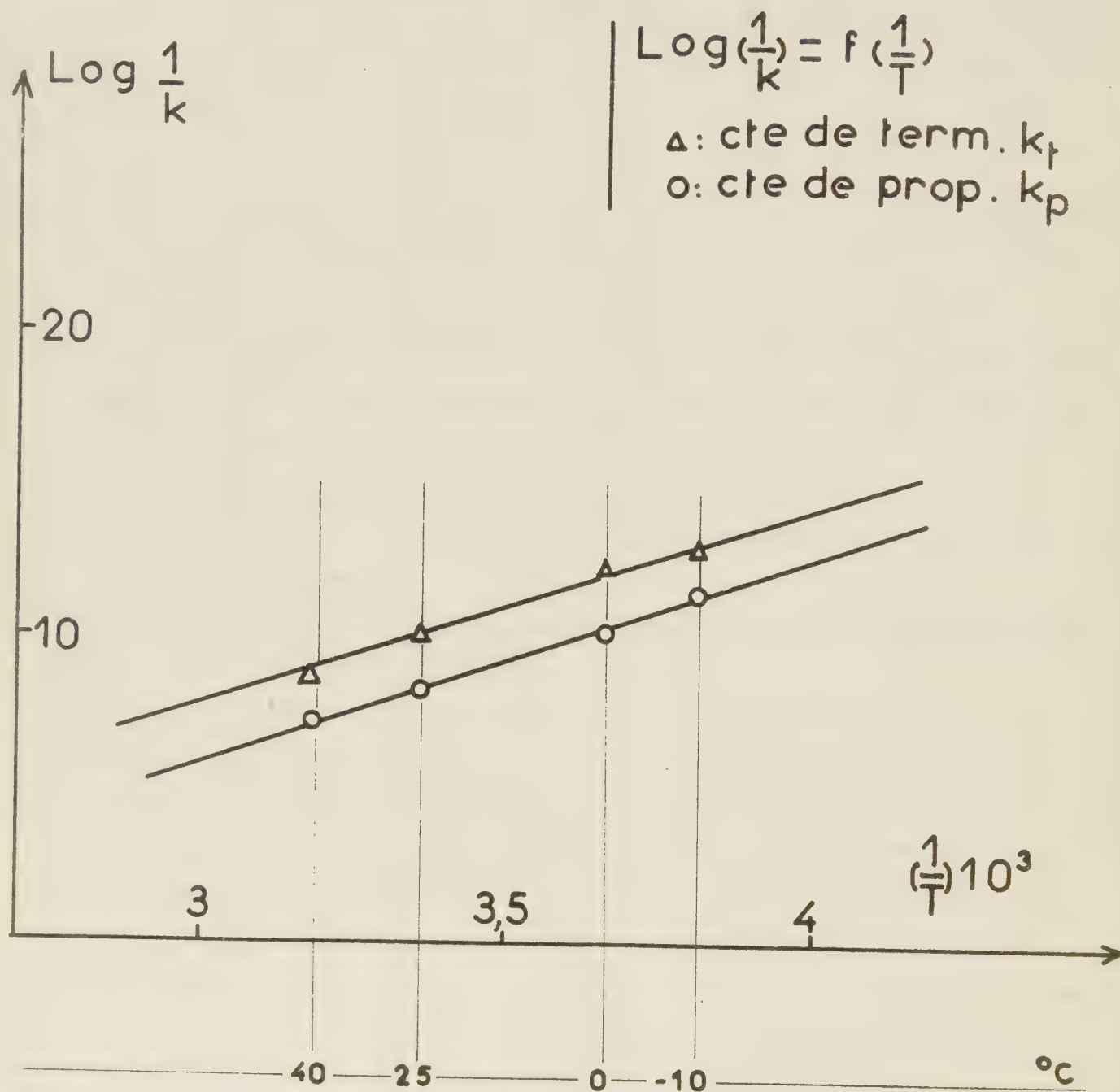


Fig. 12

T = Température absolue K

E = calories/mole

sous forme linéaire :

$$\text{Log } k = \text{Log } k_0 - \frac{E}{RT} \quad (9')$$

en portant Log k en fonction de 1/T donne deux droites sensiblement parallèles, le point d'intersection se trouverait vers les très basses températures (figure 12).

Les énergies d'activation calculées d'après les pentes de ces droites sont les suivantes :

$$\Delta E_{0p} \sim \Delta E_{0t} = (13 \pm 1) \text{ kcal/mole}$$

6- Conclusion

Par sa rapidité et sa fidélité, l'analyse quantitative par chromatographie gazeuse nous a permis de suivre de près l'évolution de la polymérisation au cours du temps. Si la présence du polymère formé n'influe pas sur la solubilité de la petite quantité de N-Bu introduit pour servir d'étalon d'analyses, condition satisfaite si

$$\frac{\text{N-Bu(M)}}{\text{THF(M)}} \leq 3,7 \cdot 10^{-2}$$

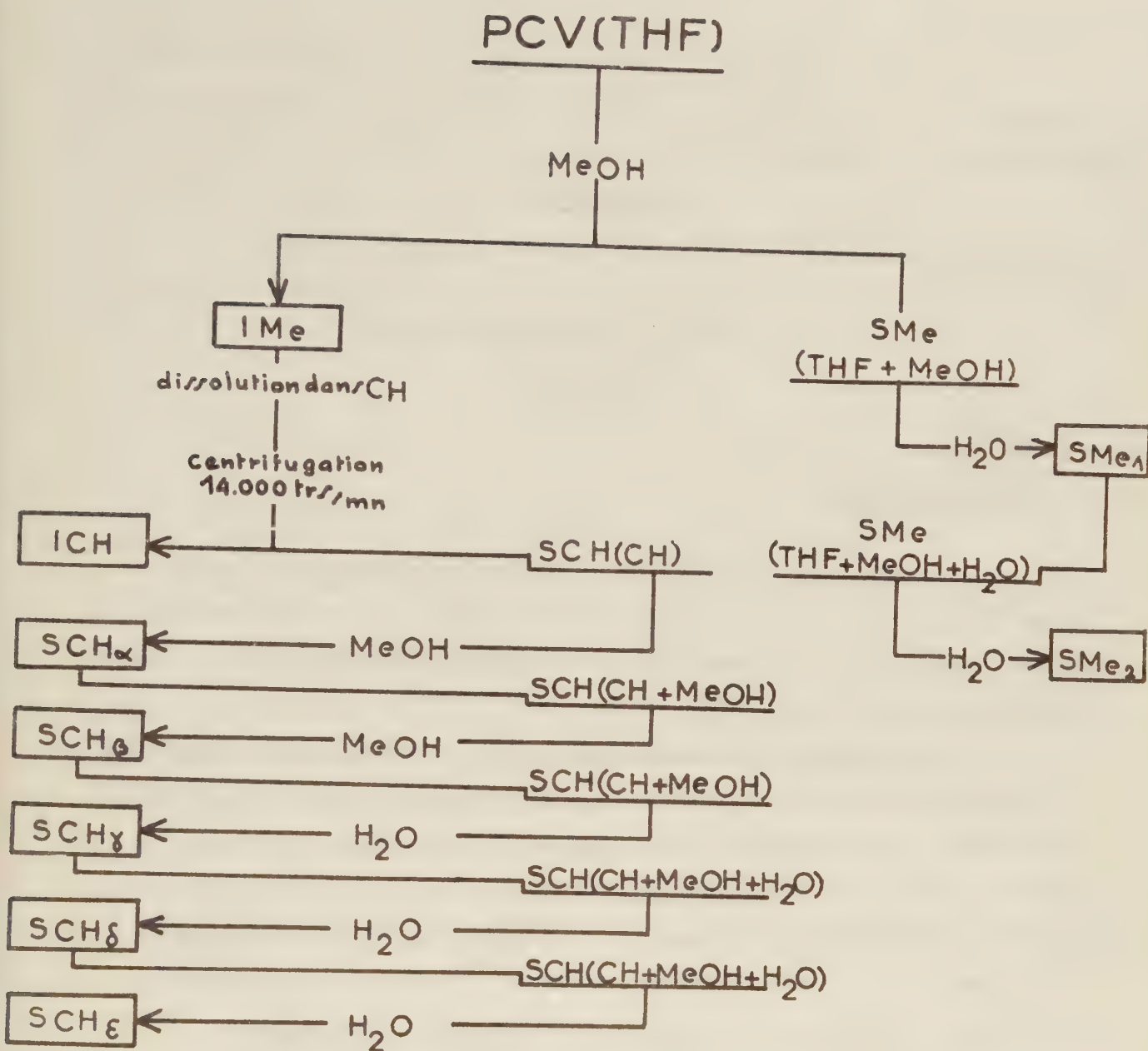
on peut suivre la réaction jusqu'à consommation totale du monomère, ce qui n'est pas réalisable par les méthodes ordinaires d'analyse cinétique. Cette hypothèse a été vérifiée a posteriori car le rendement déterminé par analyse chromatographique est, aux erreurs d'expériences près, égal à celui donné par pesée du polymère obtenu, séché jusqu'à poids constant.

La transformée linéaire de l'équation (8) nous a fourni la valeur de la constante de terminaison k_t avec une précision suffisante mais l'extrapolation de ses droites au temps zéro ne nous donne que la valeur $(k_p C_0)$ globale. Ainsi, il nous est impossible de connaître avec exactitude la constante de

vitesse de propagation k_p si nous ignorons la valeur du coefficient de proportionnalité entre C_0 et I_0 . Le caractère peu ionique (27 %) de la liaison C-Mg nous suggère que la valeur de k_p que nous avons proposée est certainement trop faible. La concentration initiale en centres actifs C_0 est inférieure à la concentration en catalyseur.

$$C_0 < I_0$$

La cinétique à elle seule ne suffit pas pour renseigner sur la valeur exacte de C_0 , elle doit être complétée par des études sur la macrostructure (fractionnement, degré de polymérisation et distribution de masses) et microstructure (absorption aux I.R. et R.M.N. des très bas poids moléculaires). Il nous sera alors possible de coordonner l'ensemble des résultats afin d'être à même de formuler, sur les mécanismes réactionnels, des hypothèses qui serrent la réalité de plus près.



FRACTIONNEMENT

THF : tétrahydrofuranne

CH : cyclohexanone

MeOH : méthanol

I : insoluble

S : soluble

Fig. 13

Chapitre II

ETUDE DE LA MACROSTRUCTURE

A - INTRODUCTION

En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est opaque. Le polymère formé n'est pas entièrement soluble dans le THF bien que sa quantité totale soit inférieure à la limite de saturation de ce solvant par le PCV (13 g pour 100 ml) ⁽²²⁾.

Pour étudier la cristallinité du produit obtenu, nous avons effectué un fractionnement partiel, à froid, afin de séparer le polymère soluble de l'insoluble. Pour cette opération, nous avons choisi comme solvant la cyclohexanone (CH) car le THF, bien qu'excellent solvant du PCV, provoque une augmentation anormale de la masse moléculaire du polymère, cet effet étant dû à la présence d'hydroperoxydes de THF ⁽²³⁾ qui se forment spontanément en présence d'oxygène de l'air et sous l'influence des radiations.

Après l'arrêt de la réaction par addition d'acide chlorhydrique concentré, le mélange brut est versé dans du méthanol (MeOH) d'où le PCV insoluble (IMe) est séparé par filtration. Les polymères de très bas poids moléculaire solubles dans le filtrat (THF + MeOH), (SMe) sont précipités par addition d'eau (figure 13).

L'insoluble dans le méthanol (IMe) est redissous dans la cyclohexanone (CH) d'où la fraction insoluble (ICH) est extraite par centrifugation à

14 000 tours/mn. L'insolubilité partielle de cette dernière fraction n'est pas due à un effet de réticulation car, à chaud, au-dessus de la température de transition du deuxième ordre du PCV ($\sim 90^{\circ}\text{C}$) le produit ICH est totalement soluble.

Les trois fractions SMe, SCH, ICH présentent des points de fusion nets sans décomposition dont les valeurs sont données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Fractions	SMe	SCH	ICH
PF($^{\circ}\text{C}$)	$108^{+} - 2$	$156^{+} - 2$	$268^{+} - 2$

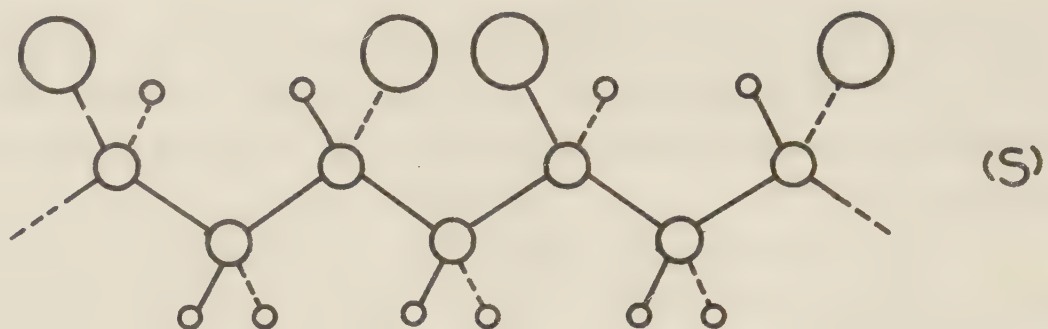
L'insolubilité partielle à froid dans la CH et le haut point de fusion sans décomposition de la fraction ICH sont dus à une texture cristalline particulière du polymère (²⁴) (par analogie avec le polyéthylène qui est très cristallin et soluble seulement à chaud).

B - CONFIGURATION ET CONFORMATION - CRISTALLINITE PAR DIFFRACTION X

Selon notre hypothèse sur le mécanisme de propagation ionique, l'enchaînement des unités monomériques est essentiellement tête à queue, ce qui conférerait à la macromolécule une configuration régulière le long de la même chaîne.

Parmi les polymères vinyliques $[\text{CH}_2\text{-CHR}]_n$ NATTA (²⁵) a distingué différentes structures: syndiotactique isotactique et atactique.

Dans le polymère syndiotactique, le groupement R (R = Cl pour le chlorure de vinyle) se trouve alternativement de part et d'autre du plan formé



o hydrogène

○ carbone

○ chlore

S : syndiotactique

I : isotactique

par le squelette en zig-zag, des atomes de carbone. Si R est toujours du même côté, le polymère est dit isotactique et la distribution au hasard le long de la même chaîne macromoléculaire de petits segments isotactiques et syndiotactiques constitue la structure atactique (figure 14). Tout polymère ayant une configuration régulière le long de la chaîne est susceptible d'être cristallisé (polyméthacrylate de méthyle, polyacétate de vinyle, etc...).

En ce qui concerne le PCV, la configuration syndiotactique est thermodynamiquement la plus probable. Les deux configurations stéréorégulières isotactique et syndiotactique sont cristallisables, mais il n'existe pas de PCV cristallisé à 100 %. La cristallinité dépend de la structure intime de la macromolécule et le degré de cristallinité dépend des traitements thermiques et mécaniques que cette dernière a subis.

1 - Cristallinité par diffraction X

En s'appuyant sur les études de détermination du pourcentage de cristallinité du polyéthylène par diffraction aux rayons X ^(26,27,28,29) de nombreux chercheurs ont tenté d'analyser quantitativement le degré de cristallinité des divers PCV obtenus,

soit par polymérisation catalysée par le ditertio-butyl magnésium ⁽³⁰⁾ dans le dioxane,

soit par polymérisation radicalaire en présence d'aldéhydes ⁽⁹⁾ ou sous l'action des radiations U.V. à basse température ⁽³¹⁾.

La cristallinité de la plupart des polymères n'est que partielle. L'examen des diagrammes X révèle des raies nettes provenant de la structure ordonnée des régions cristallines et des halos dus aux désordres des régions amorphes. La cristallinité étant liée à la stéréorégularité structurale de l'échantillon, l'intensité des raies obtenues est d'autant plus forte que le produit est plus cristallin. Cette notion est plutôt qualitative que quantitative.

Ainsi, la déduction du pourcentage de cristallinité d'un échantillon

donnée à partir de la comparaison entre l'intensité des raies provenant de la région cristalline et celle des mêmes raies due à la région amorphe ne peut nous fournir qu'un ordre de grandeur conventionnelle.

2 - Résultats expérimentaux

L'étude comparative des échantillons ICH et SCH de nos polymères avec un échantillon de PCV commercial nous a permis de confirmer que les structures des fractions ICH et SCH sont plus ordonnées que celle du PCV ordinaire obtenu par polymérisation radicalaire. En effet, dans les deux premiers cas, les diagrammes de poudre (méthode Debye-Scherrer) présentent des raies nettes tandis que dans le dernier cas nous avons obtenu des halos diffus. Les valeurs des distances de Bragg observées sont reportées dans le Tableau V.

TABLEAU V

SCH		ICH		PCV ^(a)	
Intensité	d(Å)	Intensité	d(Å)	Intensité	d(Å)
m	5,15	F	5,15	m	5,21
F	4,60	F	4,73	F	4,72
f	4	f	4,04	m	3,72
m	3,54	m	3,63	m	3,47
tf	2,8	tf	2,89	m	2,90
tf	2,52	tf	2,57	tf	2,60
		tf	2,23	tf	2,33
tf	2,12	tf	2,09	tf	2,12

F : fort; m : moyen ; f : faible; tf : très faible

(a) : valeurs données par NATTA, BASSI et CORRADINI

Ces valeurs sont en accord avec celles données par BURLEIGH ⁽³²⁾

d'une part et NATTA, BASSI et CORRADINI (³³) de l'autre, exception faite pour la raie à 4,04 Å de faible intensité.

Il est intéressant de remarquer que les deux fractions soluble et insoluble dans la cyclohexanone (SCH et ICH) donnent les mêmes distances de Bragg, aux erreurs d'expériences près. Pour la même durée d'exposition des clichés (2 h) les raies diffractées par la fraction ICH sont plus intenses que celles diffractées par SCH.

Qualitativement, ICH possède une structure plus ordonnée que SCH. C'est une conséquence logique de l'insolubilité de ICH dans la cyclohexanone à froid et le fractionnement dans ce solvant est dû essentiellement aux facteurs structuraux.

D'après les résultats expérimentaux obtenus par diffraction X sur fibre étirée de PCV particulier, non industriel (degré de cristallinité 25 %), NATTA, BASSI et CORRADINI (³³) attribuent à ce dernier une configuration syndiotactique dont la cellule unitaire a pour dimensions :

$$a = 10,40 \pm 0,1 \text{ Å}$$

$$b = 5,30 \pm 0,05 \text{ Å}$$

$$c = 5,10 \pm 0,05 \text{ Å}$$

chaque cellule contenant quatre unités monomériques de chlorure de vinyle.

MITSUO ASAHINA et KENESUKE OKUDA (³⁴) ont approfondi l'étude sur les deux premières raies de réflexion à 5,15 Å et 4,69 Å.

Sur les diagrammes de fibre, ils remarquent que la raie à 5,15 Å devient plus intense au fur et à mesure que le degré d'étirement de la fibre augmente. En ce qui concerne la raie à 4,69 Å, les études ont été effectuées avec un appareil de Laue. Cette dernière raie a une intensité variable selon l'angle d'incidence. ASAHINA et OKUDA concluent que les deux raies proviennent de deux structures différentes. Outre la configuration syndiotactique, il existe une deuxième structure dont la maille cristalline n'est pas encore déterminée.

3 - Conclusion

L'analyse par diffraction X des diagrammes de poudre de nos produits (ICH et SCH) nous a donc confirmé que la polymérisation du chlorure de vinyle par les organo-magnésiens fournit un polymère dont la structure est plus ordonnée que celle des PCV industriels obtenus par polymérisation radicalaire. Mais il ne nous a pas été possible de faire une étude quantitative en ce qui concerne leur degré respectif de cristallinité.

C - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

1 - Introduction

Parallèlement aux études par diffraction X, de nombreux essais d'interprétation théorique sur la structure du PCV ont été effectués à partir des bandes d'absorption des I.R.

Outre l'attribution des différentes bandes d'absorption observées sur le spectrogramme aux différents modes de vibrations des diverses liaisons existant dans le PCV, KRIMM et LIANG (³⁵) ont émis l'hypothèse selon laquelle les vibrations de valence de C-Cl (σ (C-Cl)) se trouveraient dans la région $600-700\text{ cm}^{-1}$. A 615 cm^{-1} se situe la bande d'absorption des liaisons (C-Cl) de la configuration syndiotactique et vers 692 cm^{-1} celle des liaisons appartenant à la zone amorphe, due aux enchevêtrements des chaînes polymériques. L'épaulement apparu à 635 cm^{-1} traduirait l'interaction entre les différentes régions cristallines du polymère.

GRISENTHWAITE et HUNTER (³⁶) travaillant sur les PCV obtenus par polymérisation radicalaire entre -80°C et $+40^{\circ}\text{C}$, ont observé que sur les échantillons incorporés dans les pastilles de bromure de potassium, le rapport des densités optiques des bandes d'absorption à 635 et 615 cm^{-1} est indépendant de la température de polymérisation alors que relativement, la

densité optique de la bande 692 cm^{-1} diminue avec la température de réaction. Ils concluent que l'absorption vers 692 cm^{-1} est due essentiellement aux irrégularités structurales présentes dans le polymère, l'intensité de cette bande étant trop importante pour être attribuée à l'influence des ramifications ou propagation en queue à queue. L'absorption effectuée sur films obtenus à partir des PCV polymérisés entre -60°C et -80°C fournit une nouvelle bande vers 604 cm^{-1} attribuée aux interactions des vibrations provenant des régions cristallines du polymère.

Ainsi les densités optiques relatives des raies :

$$\begin{aligned}\alpha & \text{ à } 604\text{ cm}^{-1}, \\ \beta & \text{ à } 615\text{ cm}^{-1}, \\ \sigma & \text{ à } 635\text{ cm}^{-1}, \\ \delta & \text{ à } 692\text{ cm}^{-1},\end{aligned}$$

dépendent non seulement de la température à laquelle la polymérisation radicalaire est effectuée, mais aussi du mode de préparation des films destinés à la spectrographie I.R. (traitements thermiques, mécaniques, etc....).

SHIMANOUCI, TSUCHIYA et MIZUSHIMA (³⁷) ont remarqué que le rapport des densités optiques $D\delta / D\beta$ est inversement proportionnel au degré d'étirement du film. L'absorption proviendrait alors des vibrations des régions où la chaîne macromoléculaire est enroulée en hélice et l'absorption β , des régions où cette dernière se trouve sous forme étirée. Ces chercheurs ont aussi révélé que, dans les PCV orientés obtenus par irradiation du chlorure de vinyle dans les canaux d'urée (⁸), seules sont présentes les raies α et σ . β disparaît complètement, le polymère semblerait être entièrement syndiotactique.

Plus récemment, les travaux de TASUMI et SHIMANOUCI (³⁶) d'une part, KRIMM, FOLT, SHIPMAN et BERENS d'autre part, les premiers sur le dichroïsme des films de PCV étirés et les derniers sur les polymères obtenus à partir des chlorures de vinyle mono, di et trideutérés, confirmèrent

Spectre IR - PCV polymérisé
par tert-Butyl-Mg-Cl - (pastille KBr)

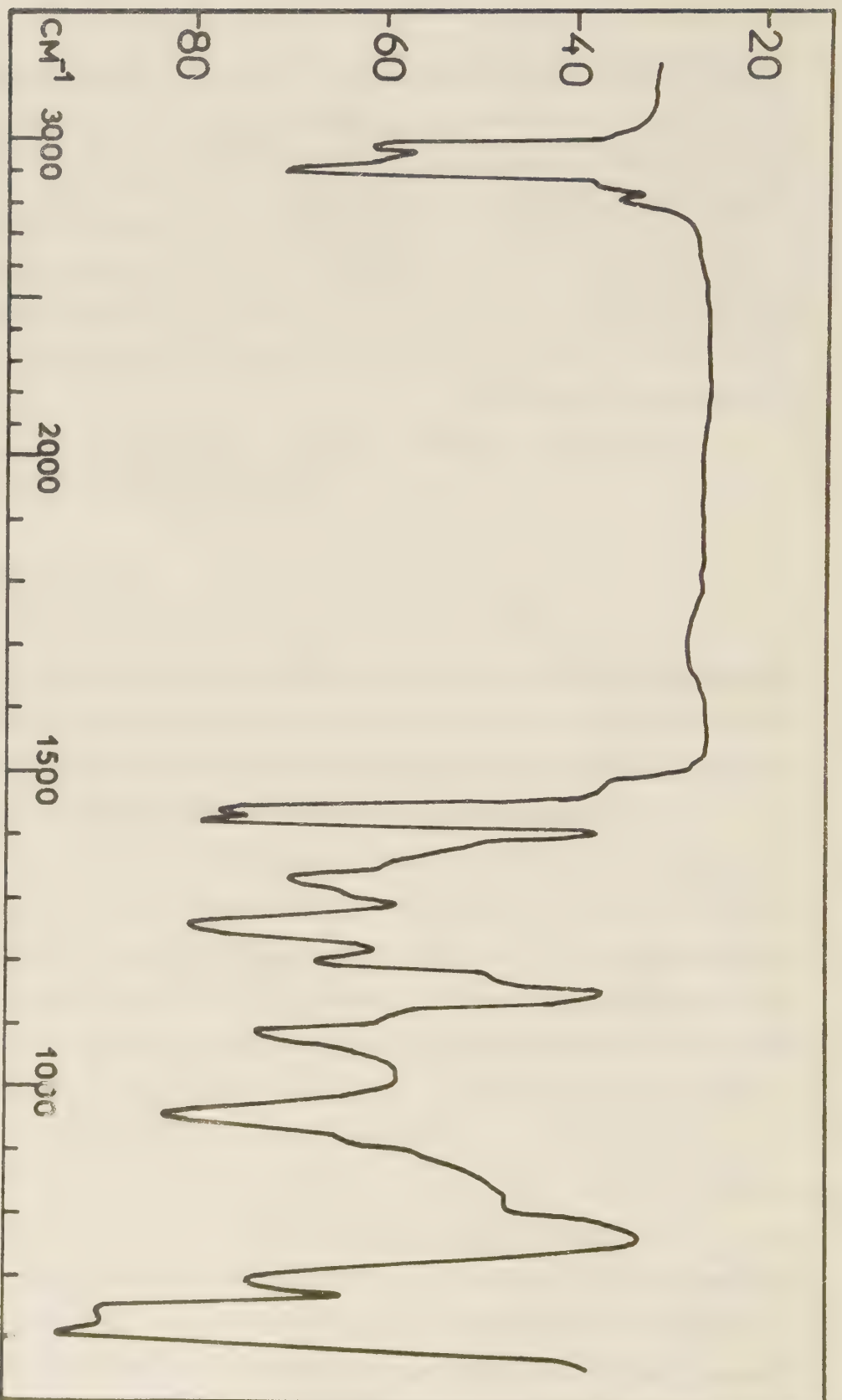


Fig. 15

ces hypothèses.

En conclusion, nous pouvons considérer que les raies d'absorption à 635 et 603 cm^{-1} proviennent des régions cristallines et les raies vers 690 et 615 cm^{-1} des zones amorphes du PCV.

2- Résultats expérimentaux

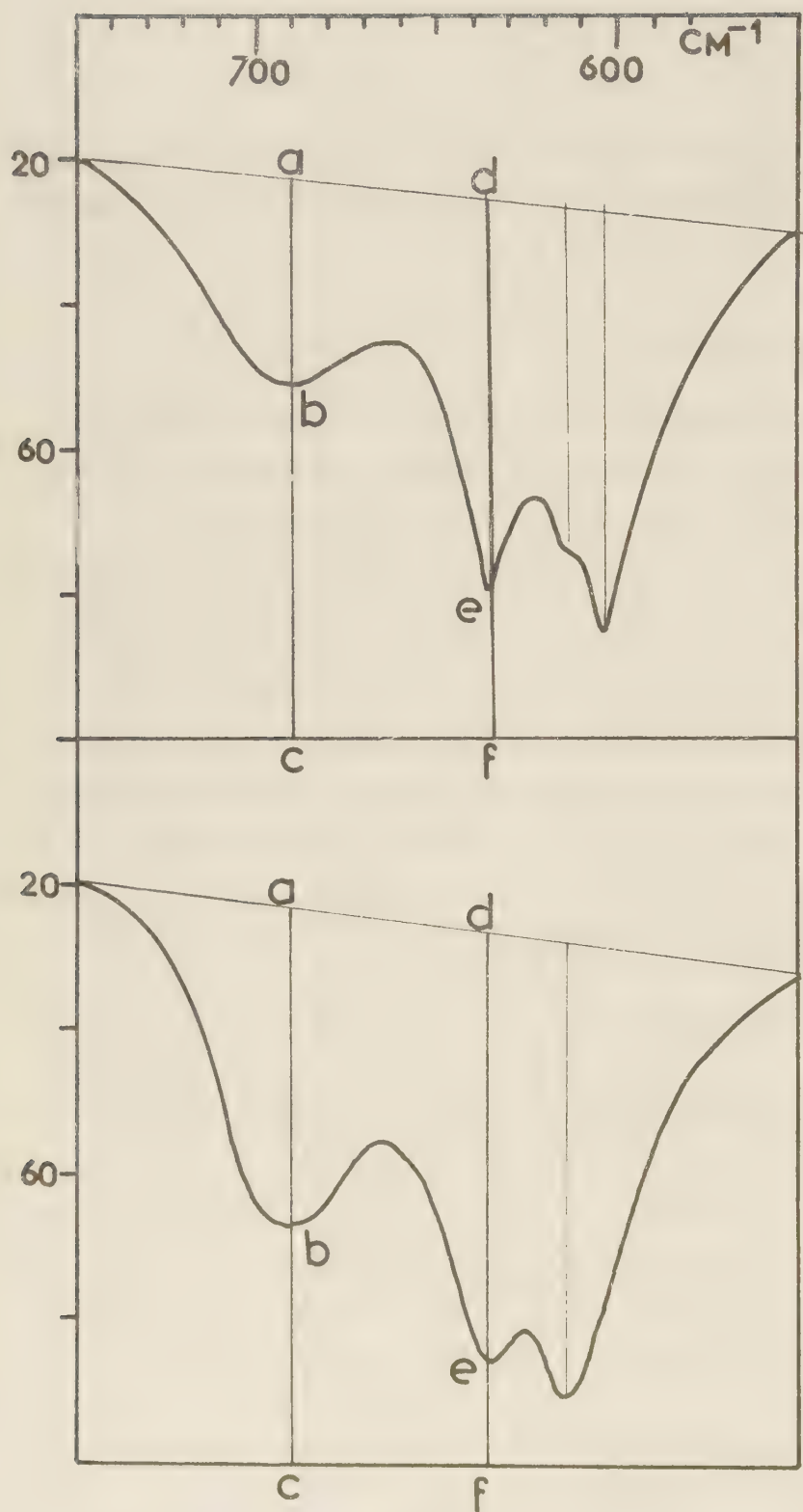
Les analyses par absorption aux I.R. ont été effectuées sur des échantillons incorporés dans des pastilles de bromure de potassium. Nous avons utilisé un spectromètre à deux réseaux Perkin-Elmer n°125.

Le spectrogramme d'un de nos PCV bruts (figure 15), non fractionné reproduit qualitativement les bandes d'absorption connues dans la littérature. L'analyse des PCV visqueux (figure 7), de très bas degré de polymérisation ($\overline{dP}_n \sim 5$) nous a fourni, outre les raies précédentes, de nouvelles bandes d'absorption dont l'identification (tableau VI) nous a permis d'attribuer à nos produits une formule développée en vue d'émettre des hypothèses sur le mécanisme de polymérisation du chlorure de vinyle par les organo-magnésiens, en l'occurrence, le chlorure de tertibutyl-magnésium.

TABLEAU VI

Raies nouvelles (cm^{-1})	Groupements identifiés
920 , 3080	- CH = CH ₂
1370 , 1397	- C - (CH ₃) ₃
2962	- CH ₃

En ce qui concerne la détermination quantitative de la cristallinité relative de nos produits, nous nous sommes basés uniquement sur le rapport



$$I_{0\gamma} = ac$$

$$I_{\gamma} = bc$$

$$I_{0\delta} = df$$

$$I_{\delta} = ef$$

$$\frac{D_{\gamma}}{D_{\delta}} = \frac{\text{Log}(\frac{ac}{bc})}{\text{Log}(\frac{df}{ef})}$$

Fig. 16

des densités optiques des bandes d'absorption 690 cm^{-1} et 635 cm^{-1} .

L'utilisation de la bande 615 cm^{-1} est rendue impossible par le chevauchement dû à la présence de la bande 603 cm^{-1} présente dans le spectrogramme I.R. des PCV insolubles dans la cyclohexanone (ICH).

D'après la loi de Beer-Lambert concernant l'absorption aux infra-rouges :

soit D la densité optique

$$D = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

avec I_0 : intensité totale

I : intensité transmise

le rapport de densité optiques entre les raies 635 et 692 cm^{-1} :

$$\frac{D_{\gamma}}{D_{\delta}} = \frac{D_{635}}{D_{690}} \quad (\text{figure 16})$$

permet d'accéder à la cristallinité relative du produit à examiner.

La comparaison des rapports de densités optiques relatifs aux fractions SMe, ICH avec ceux des PCV commerciaux obtenus par polymérisation radicalaire à 60° (PCV_{60}) et à -35°C (PCV_{-35}) nous a permis de confirmer une certaine stéréorégularité de nos PCV vis-à-vis des produits commerciaux (tableau VII).

TABLEAU VII

Echantillon	PCV_{60}	SMe	PCV_{-35}	SCH	ICH
$\frac{D_{635}}{D_{690}}$	1,5	1,6	1,7	2,1	2,7

L'influence de la température de polymérisation sur la cristallinité du polymère obtenu paraît nette. Le rapport D_{γ} / D_{δ} concernant les frac-

tions partielles IMe et SMe augmente quand la température de réaction diminue .(Tableau VIII). Le rapport D_{σ} / D_{δ} concernant les fractions partielles IMe et SMe augmente quand la température de réaction diminue (Tableau VIII). Les Polymérisations TR 25 VII, TR(0)I et TR(-11)I, ont été effectuées respectivement à 25°C, 0°C et -11°C.

TABLEAU VIII

Essais	TR 25 VII		TR(0) I		TR (-11) I	
Fractions	IMe	SMe	IMe	SMe	IMe	SMe
D/D	1,69	1,61	2,14	1,68	2,07	1,74

Pour une analyse quantitative valable, la loi de Beer-Lambert exige un étalonnage précis. Les connaissances actuelles concernant le pourcentage des séquences cristallines existant dans les chaînes de PCV et la tacticité de ces dernières ne nous ont pas permis de l'utiliser avec profit. Le rapport observé des densités optiques D_{635}/D_{690} ne peut nous fournir tout au plus qu'une estimation plus ou moins digne de confiance.

Dans le domaine $600-700 \text{ cm}^{-1}$ où se trouvent les bandes d'absorption des vibrations σ (C-Cl), la mauvaise séparation des pics rend difficile la mesure de leur hauteur. De plus, la ligne de base est mal définie et ceci introduit une erreur systématique inévitable (figure 16).

3 - Conclusion

Il est intéressant de remarquer que le spectrogramme de la fraction ICH analysé tel quel sans aucun traitement thermique ou mécanique -

sous forme de poudre incorporée dans des pastilles de bromure de potassium - présente une raie d'absorption vers 604 cm^{-1} . Cette raie n'existe que dans le spectrogramme des PCV obtenus par irradiation du CV dans les complexes d'urée⁽⁸⁾ ou dans celui des films étirés de PCV polymérisé entre -60°C et -80°C ⁽³⁴⁾.

L'existence de l'absorption à 604 cm^{-1} dans le spectrogramme I.R. de la fraction ICH peut être reliée à l'insolubilité de ce produit dans la cyclohexanone à froid. Nous pouvons alors supposer que l'apparition de cette raie traduit la cristallinité de l'échantillon analysé, cette cristallinité étant elle-même une fonction de la stéréorégularité de ICH.

Avec la spectrophotométrie, il ne nous a pas été possible de mesurer quantitativement la syndiotacticité des PCV obtenus par polymérisation en présence du chlorure de tertibutyl-magnésium. Néanmoins, l'application de la loi de Beer-Lambert nous a permis d'apprécier l'importance de la stéréorégularité de nos produits par rapport aux PCV préparés par d'autres voies.

D - DEGRE DE POLYMERISATION

1 - Fractionnement total

Afin d'avoir plus de renseignements sur la macrostructure du CPV obtenu par polymérisation catalysée par le tertBuMgCl , nous avons procédé à un fractionnement total sur le polymère obtenu en vue de la détermination des masses moléculaires moyennes des différentes fractions. La connaissance de ces différentes masses permet alors de tracer la courbe de distribution d'où l'on peut déduire la polydispersité du produit en question.

Le fractionnement partiel effectué précédemment nous a fourni trois fractions SMe, SCH et ICH dont la plus importante est SCH. L'addition du précipitant MeOH à la solution de SCH dans la cyclohexanone donne deux

sous-fractions SCH_{α} et SCH_{β} . Les polymères restés solubles dans le mélange (CH + MeOH) sont ensuite précipités par addition d'eau distillée (SCH_{γ} , SCH_{δ} , SCH_{ξ} ...) (figure 13).

2 - Masse moléculaire moyenne en nombre

a) Viscosimétrie

Pour les mesures de viscosité intrinsèque $[\eta]$ nous avons choisi comme solvant la cyclohexanone. Les mesures viscosimétriques ont été effectuées sur le produit non fractionné SCH.

En ce qui concerne la détermination de la masse moléculaire moyenne viscosimétrique $\overline{M}_v$ nous avons utilisé la loi établie par DANUSSO (40):

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-2} M^{0,77}$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est exprimée en c.g.s. et la concentration utilisée en g/cm³.

La valeur trouvée est de :

$$[\eta](SCH) \sim 12,3 \text{ cgs}$$

d'où $\overline{M}_v(SCH) \sim 3 \cdot 10^3$

La valeur de $3 \cdot 10^3$ trouvée pour $\overline{M}_v$ ne nous fournit qu'une idée approximative de la masse moléculaire car elle sort du domaine de validité de la loi de DANUSSO. ($4 \cdot 10^4 < M_v < 15 \cdot 10^4$).

Cependant, nous pouvons conclure que le degré de polymérisation est faible.

b) Analyse centésimale

En nous basant sur la formule hypothétique du polymère :



nous avons constaté que la composition centésimale du polymère ne dépend du degré de polymérisation moyenne en nombre DP_n que si ce dernier est

faible ($x_n \leq 50$) pour que l'influence des unités terminales se fasse sentir. La présence des extrémités tertiobutyliques augmente de façon sensible les pourcentages en carbone et hydrogène, par contre, le pourcentage en chlore s'en trouve diminué. Il serait alors possible de déterminer le degré de polymérisation moyenne en nombre $\overline{DP}_n$ du produit par simple analyse chimique centésimale.

Nous avons établi les relations entre $\overline{DP}_n$ et la composition chimique du polymère :

$$\% \text{ Cl} = \frac{35,5 \sum N_i x_i - 35,5 \sum N_i}{62,5 \sum N_i x_i + 21,5 \sum N_i} \cdot 100 = \frac{35,5 \overline{DP}_n - 35,5}{62,5 \overline{DP}_n + 21,5} \cdot 100$$

$$\% \text{ C} = \frac{24 \sum N_i x_i + 48 \sum N_i}{62,5 \sum N_i x_i + 21,5 \sum N_i} \cdot 100 = \frac{24 \overline{DP}_n + 48}{62,5 \overline{DP}_n + 21,5} \cdot 100$$

$$\% \text{ H} = \frac{3 \sum N_i x_i + 9 \sum N_i}{62,5 \sum N_i x_i + 21,5 \sum N_i} \cdot 100 = \frac{3 \overline{DP}_n + 9}{62,5 \overline{DP}_n + 21,5} \cdot 100$$

où : x_i : degré de polymérisation de la molécule i

$$x_i = DP_i$$

N_i : nombre de molécules de $DP = x_i$

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum N_i x_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i}$$

Les pourcentages en carbone et hydrogène ont été déterminés par microanalyse. La pyrogénéation du PCV dégage de l'acide chlorhydrique qui est recueilli et dosé par argentométrie.

Les résultats fournis par analyse centésimale ne sont pas en excellente concordance entre eux. Toutefois, nous avons pu confirmer que nos polymères sont de très bas degré de polymérisation.

$$\overline{DP}_n \text{ (SMe)} \sim 10 - 20$$

$$\overline{DP}_n \text{ (SCH)} \sim 30 - 40$$

Il ne nous a pas été possible d'avoir plus de précision. Pour les polymères de $\overline{DP}_n \geq 50$, la détermination exige que les erreurs relatives de dosage soient inférieures à 10^{-3} . De plus, la pyrogénéation ne peut être totale à cause de la volatilité des bas polymères et des segments de chaînes incomplètement dégradés. Enfin, notre hypothèse selon laquelle toutes les chaînes de polymères se terminent par une liaison éthylénique n'est pas justifiée.

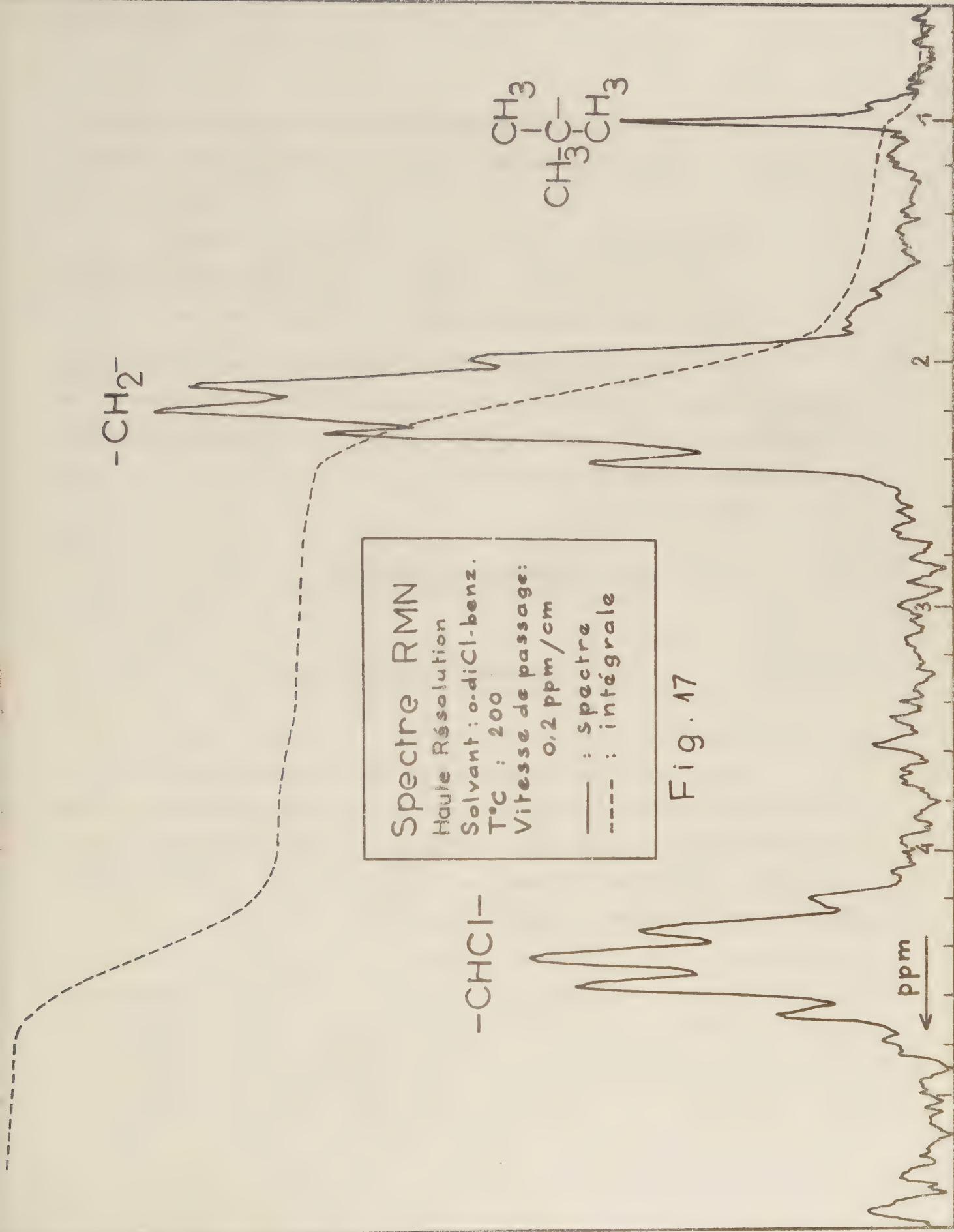
3 - Degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

La loi de Danusso n'étant pas applicable en viscosimétrie et l'analyse chimique centésimale n'offrant qu'une précision insuffisante, il ne nous a pas été possible d'accéder au degré de polymérisation moyen de nos produits.

Par rapport à ces deux dernières techniques, la résonance magnétique nucléaire présente le double intérêt d'être une mesure absolue et non destructive.

En effet, pour un proton donné la position du pic de résonance dans le spectre dépend de son environnement électronique immédiat, c'est-à-dire de la nature des liaisons adjacentes de l'atome de carbone auquel le proton est lié (double liaison, triple liaison) et aussi de la nature des substituants se trouvant sur le même atome de carbone ou sur les atomes de carbone voisins. Pour un spectre de protons donné, les surfaces des pics de résonance sont proportionnelles aux nombres de chaque espèce de protons analysés.

Nos mesures ont été effectuées sur des échantillons de PCV en solution dans l'orthodichlorobenzène ($10 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$). Nous avons utilisé un spectromètre de résonance Varian, type DP 60, opérant à 56,4 MHz et fonctionnant en haute résolution à 200°C .



Spectre RMN
 Haute Résolution
 Solvant : o-diCl-benz.
 T°C : 200
 Vitesse de passage :
 0,2 ppm/cm
 — : spectre
 ---- : intégrale

Fig. 17

Le spectre obtenu se compose de trois séries de pics correspondant respectivement aux protons des groupements carbonés suivant (figure 17) :

- | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------|
| a) tertiobutyle | $(\text{CH}_3)_3\text{-C-}$ | avec 9 protons |
| b) méthylène | $\text{-CH}_2\text{-}$ | avec $2n$ protons |
| c) méthylène monochloré | -CHCl- | avec n protons |

Dans l'hypothèse selon laquelle chaque chaîne macromoléculaire linéaire, non ramifiée, commence par un groupement tertiobutylique, il est aisé de déduire le $\overline{\text{DP}}_n$ à partir du rapport des surfaces des pics appartenant aux différentes espèces de protons.

Nous avons :

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{\text{Surface pic}(\text{-CH}_2\text{-}) : 2}{\text{Surface pic}(\text{CH}_3)_3\text{-C-}) : 9}$$

$$\frac{\text{Surface pic}(\text{-CHCl-}) : 1}{\text{Surface pic}(\text{CH}_3)_3\text{-C-}) : 9}$$

Dans un polymère fractionné, les $\overline{\text{DP}}_n$ s'échelonnent entre 10 et 120. La précision de la mesure est limitée par le rapport (signal)/(bruit de fond). Nous estimons que l'analyse n'est possible que si : $\overline{\text{DP}}_n$ est inférieur à 300. Les résultats fournis par les mesures de $\overline{\text{DP}}_n$ en R.M.N. sont consignés dans le Tableau IX (fractionnement : figure 13).

TABLEAU IX

TR(25)VII(a)			TR(0)II (b)			TR(-11)I (c)		
Fraction	%	$\overline{DP}_n$	Fraction	%	$\overline{DP}_n$	Fraction	%	$\overline{DP}_n$
			SMe ₂	2,24	11,5	SMe ₂	1,4	10
SMe	17,7	33,5	SMe ₁	27,7	28,8	SMe ₁	16	23,7
SCH ϵ	2,38	41	SCH γ	1,48	44,3	SCH ϵ	4,26	38
SCH δ	5,95	57,4	SCH ϵ	5,25	55,7	ICH	9,46	56,7
ICH	4,7	61,2	SCH δ	7,5	70,1	SCH δ	9,8	57
SCH γ	5,95	62	ICH	8,67	70	SCH γ	7,2	75
SCH α	29,8	79,8	SCH α	24,2	90,5	SCH β	7	85,6
SCH β	33,4	96,2	SCH β	13,3	126,5	SCH α	42,3	100
			SCH γ	9,35	129			

(a) polymérisation à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

(b) polymérisation à $0 \pm 0,5^\circ\text{C}$

(c) polymérisation à $-11 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Pour vérifier la validité de la formule développée hypothétique de la chaîne macromoléculaire, nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ des fractions de polymères de $\overline{DP}_n < 15$ par ébulliométrie. Aux erreurs d'expérience près, les résultats obtenus par analyse en R.M.N. et ceux fournis par l'ébulliométrie concordent à moins de 5 % près. ($\overline{M}_n = m \cdot \overline{DP}_n$ avec m : masse moléculaire du chlorure de vinyle = 62,5).

Pour les fractionnements opérés, sur trois PCV polymérisés respectivement à 25°C, 0°C et -11°C, nous n'avons pas observé d'influences notables de la température de polymérisation sur le degré moyen de polymérisation.

Il est particulièrement intéressant de remarquer que les fractions insolubles à froid dans la cyclohexanone ICH, possèdent un $\overline{DP}_n$ inférieur aux $\overline{DP}_n$ des fractions de polymères solubles dans le même solvant: SCH $_{\alpha}$, SCH $_{\beta}$, SCH $_{\gamma}$. L'insolubilité des fractions ICH est dûe uniquement aux facteurs structuraux, comme nous l'avons déjà remarqué en spectrographie par absorption infrarouge.

Nous pouvons faire la même remarque concernant le fractionnement par précipitation des polymères solubles dans la cyclohexanone à froid SCH. L'addition du précipitant MeOH dans la solution limpide de SCH provoque, dans le cas du PCV polymérisé à 25°C, la précipitation de la fraction SCH $_{\alpha}$ avant celle de SCH $_{\beta}$ bien que le $\overline{DP}_n$ de SCH $_{\alpha}$ soit moins important :

$$\overline{DP}_n (\text{SCH}_{\alpha}) = 80 < \overline{DP}_n (\text{SCH}_{\beta}) = 96$$

Il en est de même pour le PCV polymérisé à 0°C, nous avons :

$$\overline{DP}_n (\text{SCH}_{\alpha}) = 90 < \overline{DP}_n (\text{SCH}_{\beta}) = 126,5 < \overline{DP}_n (\text{SCH}_{\gamma}) = 129$$

La mesure du $\overline{DP}_n$ et par conséquent la connaissance de $\overline{M}_n$ nous ont permis de constater que 40 % seulement des radicaux tertibutyliques provenant de la quantité d'organo-magnésien utilisée comme catalyseur de polymérisation se retrouvent dans le polymère précipité. Il semble donc que la majeure partie du tertBuMgCl introduit a été, ou détruite par les impuretés, ou perdue dans les polymères de très bas degré de polymérisation non précipitables dans les conditions de l'expérience.

E - DISTRIBUTION DE MASSES

1 - Etude théorique de la distribution des chaînes en croissance

Les études expérimentales sur la cinétique de polymérisation du CV en solution dans le THF catalysée par le tertBuMgCl ont vérifié la loi de la variation de la concentration en monomère en fonction du temps :

$$M = M_0 \exp \left[\alpha (\theta - 1) \right] \quad (7')$$

$$\alpha = \frac{k_p}{k_t} C_0, \quad \theta = \exp(-k_t \cdot t)$$

avec M : concentration actuelle en monomère

M_0 : concentration initiale en monomère

C_0 : concentration initiale en centres actifs

k_p : constante de vitesse de propagation

k_t : constante de vitesse d'arrêt

En fin de polymérisation, la concentration limite en monomère

M_{lim} est :

$$M_{\text{lim}} = M_0 \exp(-\alpha) \quad \begin{matrix} (t \rightarrow \infty \\ (t \rightarrow 0) \end{matrix}$$

où M_{lim} dépend essentiellement de la concentration en centres actifs C_0 et par conséquent de la concentration en catalyseur tertBuMgCl.

En s'appuyant sur les hypothèses concernant la cinétique (Chapitre I)

à savoir :

- l'instantanéité de la réaction d'amorçage,
- la lenteur relative de la propagation,
- l'existence d'une réaction d'arrêt,

et en supposant en plus qu'il n'y a pas de réaction de transfert sur le monomère, GUYOT⁽⁴¹⁾ a calculé la distribution des molécules actives (chaînes en croissance).

Soit N_x le nombre de molécules en croissance de $DP = x$. N_x peut

augmenter par croissance des molécules de $DP = x - 1$, et diminuer par disparition des molécules de $DP = x$.

$$\frac{dN_x}{dt} = -(k_p M + k_t) N_x + k_p M N_{x-1} \quad (10)$$

Pour $x = 1$, on a :

$$- \frac{dN_1}{dt} = (k_p M + k_t) N_1$$

ou :

$$\frac{dN_1}{dt} = \left(1 + \frac{k_p M_0 e^{-\alpha} e^{\alpha\theta}}{k_t} \right) \frac{d\theta}{\theta}$$

L'intégration donne :

$$\text{Log } N_1 = \text{Log } \theta + \beta \left[\text{Log } \theta + f(\alpha \theta) \right]$$

$$\text{avec} \quad \beta = \frac{k_p M_0 e^{-\alpha}}{k_t} = \alpha e^{-\alpha} \frac{M_0}{C_0} \quad (10)$$

$$\text{et} \quad f(\alpha \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n \theta^n}{n \cdot n!}$$

Pour $t=0$, $\theta = 1$ et $N_1 = C_0$ donc :

$$N_1 = C_0 \theta \exp \left[-\beta A(\alpha \theta) \right] \quad (11)$$

$$\text{avec} \quad A(\alpha \theta) = f(\alpha) - f(\alpha \theta) - \text{Log } \theta$$

Pour $x = 2, 3, \dots, x, \dots$, on a :

$$N_2 = C_0 \theta \beta A(\alpha \theta) \exp \left[-\beta A(\alpha \theta) \right]$$

$$N_3 = C_0 \theta \frac{\beta^2}{2!} A^2(\alpha \theta) \exp \left[-\beta A(\alpha \theta) \right]$$

... = ...

$$N_x = C_0 \theta \frac{\beta^{x-1}}{(x-1)!} A^{x-1}(\alpha \theta) \exp \left[-\beta A(\alpha \theta) \right] \quad (12)$$

... = ...

Le nombre total de chaînes de différents DP étant

$$\sum_1^{\infty} N_x = C_0 \theta = C_0 \exp(-k_t \cdot t)$$

à l'instant t ou θ , la masse moléculaire des chaînes désactivées est:

$$m(\theta) = \beta A(\alpha \theta)$$

Leur nombre est :

$$n(\theta) = C_0 d\theta$$

d'où le poids total de polymères désactivés :

$$- \beta C_0 A(\alpha \theta) d\theta = - \alpha M_0 e^{-\alpha} A(\alpha \theta) d\theta$$

Entre 0 et t ou 1 et 0 le poids total de polymères désactivés est :

$$- \alpha M_0 e^{-\alpha} \int_1^0 A(\alpha \theta) d\theta = M_0 e^{-\alpha} [e^{\alpha} - e^{\alpha \theta} - \alpha \theta A(\alpha \theta)]$$

Ces calculs ont été effectués en fonction de la concentration en monomère $M_0 (M.l^{-1})$. Pour en déduire la masse moyenne en nombre M_n il faut tenir compte du poids moléculaire du chlorure de vinyle monomère (62,5 g/M).

Donc le poids total de polymères désactivés entre 1 et θ est représenté par :

$$62,5 M_0 e^{-\alpha} [e^{\alpha} - e^{\alpha \theta} - \alpha \theta A(\alpha \theta)]$$

Si on laisse la polymérisation s'arrêter d'elle-même ($\theta \rightarrow 0$) le poids total de monomère polymérisé est :

$$62,5 M_0 e^{-\alpha} (e^{\alpha} - 1) \quad \text{ou} \quad 62,5 (M_0 - M_{lim}) \quad (13)$$

La fraction de poids cumulative de polymères désactivés à l'instant t ou 0 étant :

$$W(\theta) = 1 - \frac{e^{\alpha \theta} + \alpha \theta A(\alpha \theta) - 1}{e^{\alpha} - 1} \quad (14)$$

leur masse moyenne en nombre M_n ,

$$M_n(\theta) = 62,5 \beta A(\alpha \theta) \quad (15)$$

La courbe intégrale théorique de distribution de masses s'obtient en traçant

point par point la fonction :

$$W(\theta)_{th} = F(\overline{Mn}_{th}) \quad \text{ou :} \\ 1 - \frac{e^{\alpha\theta} + \alpha\theta A(\alpha\theta) - 1}{e^{\alpha} - 1} = F \left[62,5 \frac{M_0}{C_0} \alpha e^{-\alpha} A(\alpha\theta) \right] \quad (16)$$

Pour une valeur de M_0/C_0 donnée, constante au cours de l'expérience et pour des valeurs de α variant de 0 à 1, les courbes des fractions de poids cumulatives $W(\theta)_{th}$ en fonction d'inflexion diminue quand α augmente de 0 à 1.

Pour vérifier la distribution théorique, on représente :

$$W_{th} = F \left[62,5 \frac{M_0}{I_0} \alpha e^{-\alpha} A(\alpha\theta) \right] \quad (17)$$

où: I_0 = concentration en catalyseur introduit,

α = rapport des quantités $k_p C_0$ et k_t déterminées d'après la loi cinétique linéaire (8) (figure 9).

La courbe de distribution intégrale expérimentale de masses est obtenue d'après les résultats de fractionnement (méthode de Schulz)

$$W_{i(exp)} = \sum_i w_{i-1} + \frac{w_i}{2} = F \left[\overline{M}_{n(exp)} \right] \quad (18)$$

avec : $\overline{M}_{n(exp)} = 62,5 \overline{DP}_n$ ($\overline{DP}_n$ obtenus par R.M.N.)

D'après les considérations précédentes, la courbe expérimentale représentant l'équation (17) se déduit de celle représentant l'équation (16) par affinité d'axe, l'axe des ordonnées et de rapport, I_0/C_0 .

2 - Résultats expérimentaux

Les équations (13) et (14) ne sont valables que si la durée des polymérisations est illimitée. Dans la pratique le temps t a une valeur finie t_f et par conséquent, le poids de monomère polymérisé jusqu'à t_f est :

$$62,5 M_0 e^{-\alpha} (e^{\alpha} - e^{\alpha\theta_f}) < 62,5 (M_0 - M_{lim})$$

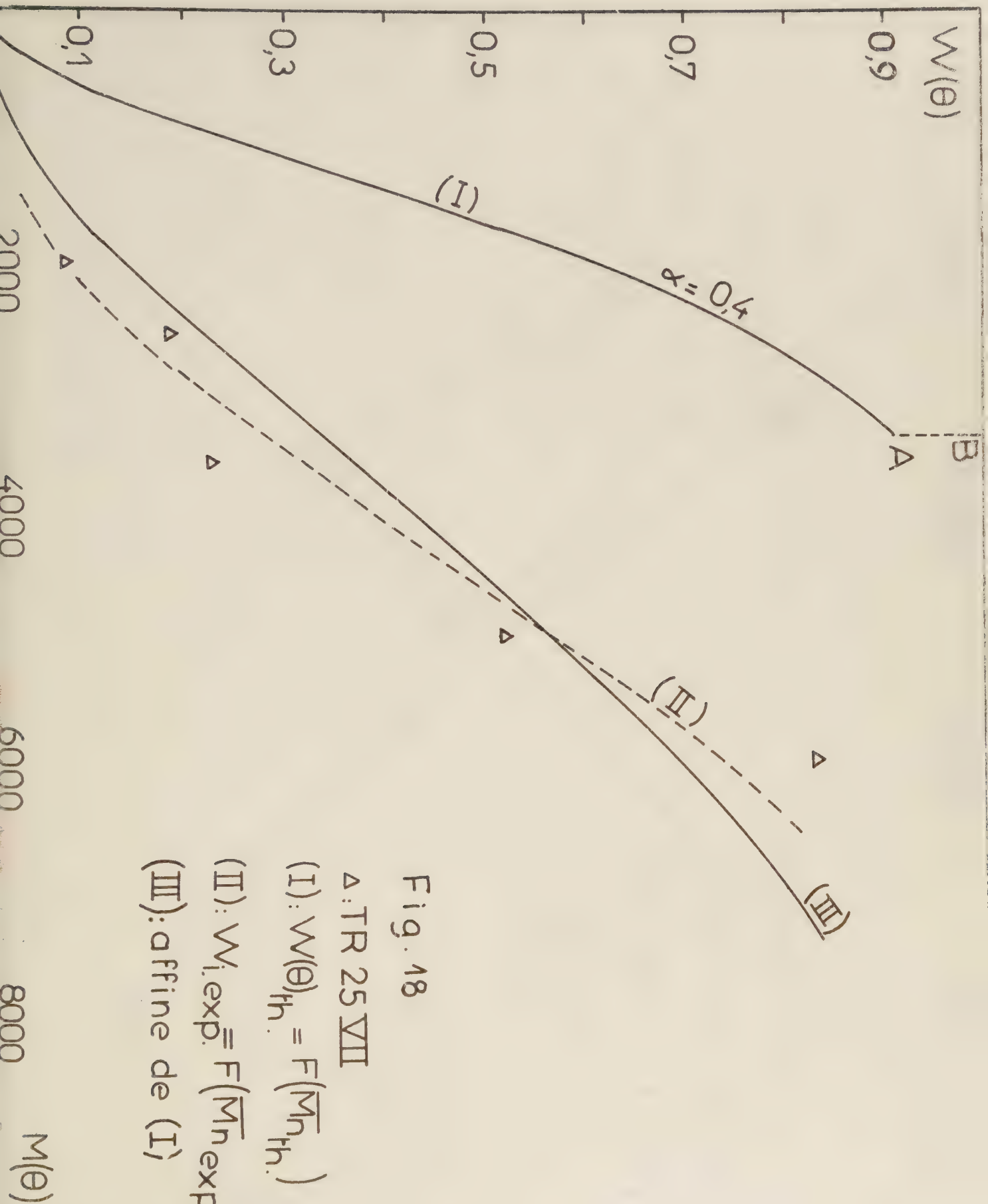


Fig. 18

Δ : TR 25 VII

(I): $W(\theta)_{rh.} = F(\overline{M}_n)_{rh.}$

(II): $W_{I,exp.} = F(\overline{M}_n)_{exp.}$

(III): affine de (I)

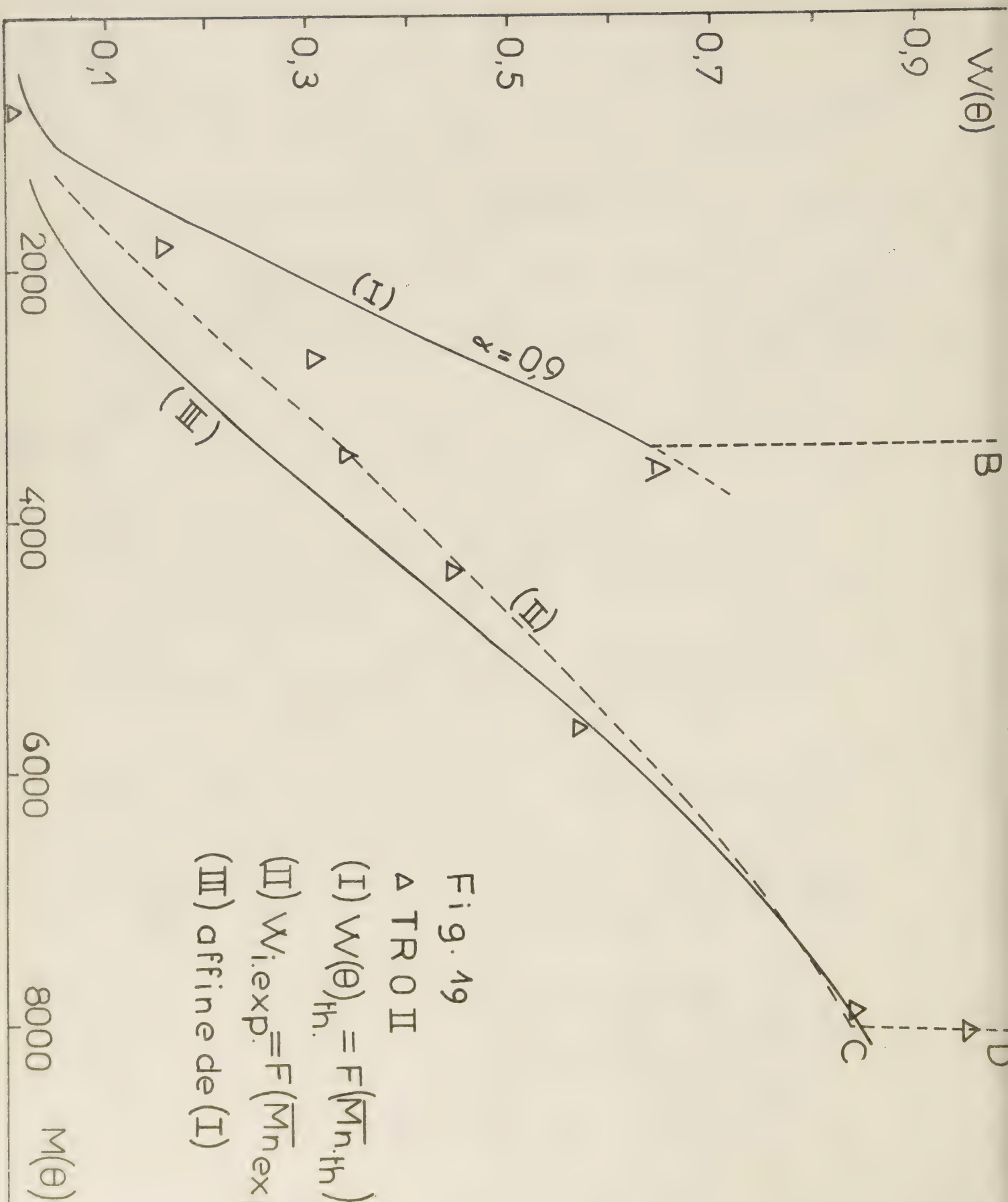


Fig. 19

$\Delta T R O II$

(I) $W(\theta)_{th.} = F(\overline{M}_{n.th.})$

(II) $W_{i.exp.} = F(\overline{M}_{n.exp.})$

(III) affine de (I)

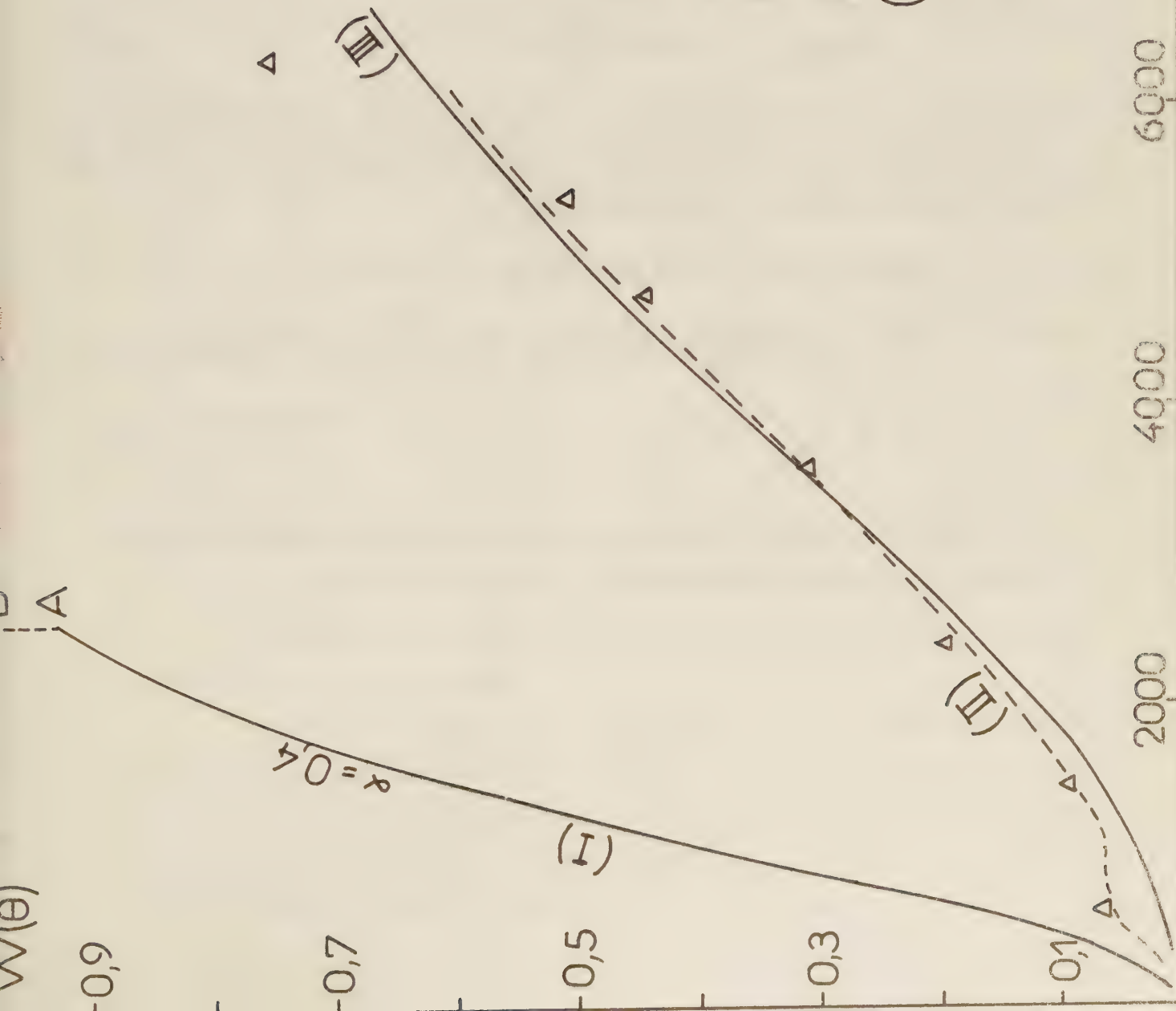


Fig. 20

Δ : TR - 11 I

(I): $W(\theta)_{th} = F(\overline{Mn}_{th})$

(II): $W_{i.exp} = F(\overline{Mn}_{exp})$

(III): affine de (I)

avec $\theta_f = \exp(-k_t \cdot t_f)$

La fraction cumulative de poids devient:

$$W(\theta) = 1 - \frac{e^{\alpha \theta} + \alpha \theta A(\alpha \theta) - e^{\alpha \theta_f}}{e^{\alpha} - e^{\alpha \theta_f}} \quad (14')$$

avec $1 < \theta \leq \theta_f$

Pour la même raison, la masse moléculaire moyenne en nombre théorique $\overline{Mn}_{th}$ ne peut dépasser une valeur maximale :

$$(\overline{Mn}_{th})_{max} = 62,5 \frac{M_0}{I_0} \alpha e^{-\alpha} A(\alpha \theta_f) \quad (15')$$

La courbe de distribution théorique en fonction de $\overline{Mn}$ ne tend pas vers l'asymptote horizontale d'ordonnée 1 mais rejoint cette dernière par un segment de droite verticale d'abscisse $(\overline{Mn}_{th})_{max}$.

Nous avons construit les courbes théoriques :

$$1 - \frac{e^{\alpha \theta} + \alpha \theta A(\alpha \theta) - e^{\alpha \theta_f}}{e^{\alpha} - e^{\alpha \theta_f}} = F \left[62,5 \frac{M_0}{I_0} \alpha e^{-\alpha} A(\alpha \theta) \right] \quad (16')$$

$$1 < \theta \leq \theta_f$$

avec des valeurs expérimentales de M_0/I_0 , α et θ_f consignées dans le Tableau X (courbes I des figures 18, 19 et 20).

TABLEAU X

N° d'essai	TR 25 VII (courbe I, fig 18)	TR 0 II (courbe I, fig 19)	TR-11 I (courbe I fig 20)
$M_0 (M.l^{-1})$	3,38	3,5	3,34
$I_0 (M.l^{-1})$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
M_0/I_0	45	58,4	41,7
$k_p^C C_0$ ($sec^{-1} \cdot M.l^{-1}$)	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$k_t (sec^{-1})$	$(4,7 \pm 0,5) 10^{-5}$	$(4,5 \pm 0,5) 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,3) 10^{-6}$
$\alpha = \frac{k_p^C C_0}{k_t}$	0,4	0,9	0,4
$t_f (sec)$	$9 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^5$	$7,13 \cdot 10^5$
θ_f	0,03	0,2	0,1
$(\overline{Mn}_{th \max})^{(a)}$	3 400	3 400	2 600

(a) les valeurs de $(\overline{Mn}_{th \max})$ ont été calculées d'après l'équation (15')

Les courbes II des figures 18, 19, 20 ont été tracées d'après les résultats des fractionnements.

Compte tenu des erreurs expérimentales possibles, le problème principal consiste à chercher une courbe affine (courbe III, figure 18, 19 et 20) de la courbe théorique I qui peut être considérée comme confondue avec la courbe observée II. Les rapports d'affinité I_0/C_0 trouvés sont consignés dans le Tableau XI. (axe d'affinité = axe des ordonnées)

TABLEAU XI

N° d'essai	TR 25 VII	TR O II	TR- 11 I
I_0/C_0	$\sim 2,7$	$\sim 1,8$	~ 4

Le fait intéressant prévu par le calcul est l'existence du segment de droite vertical AB (figures 18, 19 et 20) d'abscisse $(\overline{Mn}_{th})_{max}$. Ce phénomène traduit la présence dans le polymère total d'une fraction de même masse $\overline{Mn}$ dont l'importance dépend de la valeur de θ_f .

En effet, dès l'instant initial, les centres actifs de concentration C_0 , provoquent la polymérisation. Si on arrête la réaction par addition d'acide chlorhydrique concentré à l'instant t ou θ_f ($\theta_f > 0$) les chaînes en croissance qui n'ont pas subi l'arrêt naturel, se trouvent désactivées artificiellement. Théoriquement, ces macromolécules ont toutes la même masse $\overline{Mn}$ et leur quantité totale est représentée par la fraction:

$$\frac{\alpha \theta_f A(\alpha \theta_f)}{e^\alpha - e^{\alpha \theta_f}} \quad (\text{longueur du segment AB})$$

Plus θ_f est grand, plus cette dernière fraction est importante. Dans la pratique, le terme θ_f est relativement grand pour l'essai TR-0-II (Tableau X). Par fractionnement nous avons obtenu deux fractions SCH β et SCH γ ayant quasiment la même valeur de $\overline{Mn}$ (segment CD - courbe II - figure 19 - Tableau X). Expérimentalement, nous avons :

$$CD < AB = \frac{\alpha \theta_f A(\alpha \theta_f)}{e^\alpha - e^{\alpha \theta_f}}$$

Les erreurs proviennent de α et de θ_f ($k_p \cdot C_0$ et k_t ne sont connus qu'à 10 % près).

L'existence du segment CD (courbe II - figure 19) sur la courbe de fractionnement de TR 0 II permet une nouvelle détermination du rapport

d'affinité :

$$I_0/C_0 \neq 2,5 \quad (\text{au lieu de } 1,8 - \text{Tableau XI})$$

L'incertitude dans la connaissance des valeurs k_p , C_0 et k_t ne nous permet pas d'en tirer des renseignements plus quantitatifs en ce qui concerne le phénomène de l'arrêt artificiel de la polymérisation.

Le mauvais fractionnement de l'essai TR(-11)-I a précipité une première fraction SCH α trop importante par rapport aux fractions qui suivent (SCH β , SCH γ ) (voir Tableau IX). Le point représentatif de cette fraction SCH α se trouve en dehors de la courbe expérimentale I (figure 20). Il est probable qu'en fractionnant SCH α , on obtiendrait au moins une première sous-fraction dont la masse aurait une valeur de 7 800 environ.

3 - Conclusion

Dans tous les cas, la concentration en centres actifs C_0 , est inférieure à la concentration I_0 en catalyseur.

$$2 \leq \frac{I_0}{C_0} \leq 4$$

La valeur réelle de la constante de propagation k_p est environ trois fois plus grande que celle déterminée par la loi cinétique(8). Seule une partie du tertBuMgCl, de l'ordre de 20-40 %, (ceci est en accord avec les conclusions concernant la mesure des $\overline{DP}_n$ par R.M.N.), provoque une initiation instantanée de la polymérisation, le reste de l'organo-magnésien étant consommé par les réactions secondaires telles que l'échange avec le monomère .



ou une deuxième polymérisation avec réaction d'initiation lente. Dans ce dernier cas, une deuxième distribution de masses se superposerait à la première (présence de l'épaulement en bas des courbes expérimentales de dis-

tribution, figures 18, 19 et 20) et tout calcul est impossible.

La principale cause de l'imprécision dans la détermination du coefficient de proportionnalité entre I_0 et C_0 est l'allure incertaine de la courbe intégrale expérimentale de masses. En effet, l'application de la méthode de SCHULZ suppose que chaque fraction partielle précipitée possède une distribution symétrique de masses.

$$W_i = \sum w_{i-1} + \frac{w_i}{2}$$

ce qui est en général valable pour les hauts polymères ($M_n \sim 10^5$). L'expérience nous a montré que, dans le cas présent, le phénomène de fractionnement par précipitation n'est pas seulement gouverné par la différence de masses, mais aussi par la différence de structures, ce qui risque d'introduire des erreurs non négligeables dans l'allure de la courbe de distribution observée.

Le calcul de distribution de masses n'a été possible que si l'on suppose l'absence de toute réaction de transfert sur le monomère. Si réaction de transfert il y a, la constante de propagation k_p observée serait plus grande (θ_f serait plus petit, il en est de même pour la longueur du segment AB de la courbe I, figure 19) ce qui semble être le cas.

L'existence de deux fractions partielles SCH_β , SCH_γ ayant la même $\overline{M}_n$ (TR 0 II, figure 19) tend à prouver que l'influence de la réaction de transfert modifie peu l'allure de la courbe intégrale de distribution expérimentale, et donc, que si le processus de transfert existe, il est peu important.

Nous pouvons conclure, bien que la vérification expérimentale de la théorie soit plus qualitative que quantitative, que la polymérisation du chlorure de vinyle catalysée par le tertBuMgCl en solution THF admet une réaction d'amorçage instantanée. Cette dernière réaction étant provoquée par les liaisons ioniques (C-Mg) de l'organo-magnésien. Les réactions secondaires dues aux liaisons covalentes (C-Mg) n'influent que peu sur la polymérisation ionique principale.

Chapitre III

ETUDE APPROFONDIE DE LA STRUCTURE DU POLYMERE PAR R.M.N. MICROSTRUCTURE

A - INTRODUCTION

La diffraction des rayons X et la spectrophotométrie des I.R. nous ont confirmé la différence de structure entre les fractions SCH et ICH d'un même produit fractionné par précipitation dans la cyclohexanone à froid (Chapitre II, figure 13). Mais la première technique ne peut nous renseigner que sur la cristallinité de l'échantillon analysé; en ce qui concerne la seconde, l'attribution des bandes d'absorption aux différentes configurations spatiales est empirique.

Selon la définition établie par NATTA, BASSI, CORRADINI (³⁴) (figure 14) sur la tacticité du PCV, on constate que l'environnement électronique des protons méthyléniques ($-\text{CH}_2-$) diffère légèrement suivant la position spatiale de l'atome de chlore lié au carbone voisin. Il est alors possible, par résonance magnétique nucléaire, d'estimer l'importance de la syndiotacticité ou de l'isotacticité du polymère.

Le pourcentage de protons liés aux carbones terminaux par rapport au nombre total de protons se trouvant sur la même chaîne macromoléculaire augmente à mesure que le $\overline{\text{DPn}}$ diminue. L'examen des bas polymères ($\overline{\text{DPn}} \sim 5$) en R.M.N. présente un intérêt particulier. La structure en multiplets due à l'interaction indirecte J des spins et la position (déplacement chimique δ) des raies de résonance peuvent nous renseigner de façon plus

précise sur la formule développée de la macromolécule.

B - TACTICITE

1 - Considérations théoriques

JOHNSEN (⁴²), sur un échantillon de PCV industriel analysé en R.M.N. (haute résolution), a tenté de déduire le pourcentage des unités syndiotactiques et isotactiques. En effet, l'examen de la formule développée dans l'espace (figure 14) nous montre qu'il y a différence dans l'environnement électronique des protons méthyléniques ($-\text{CH}_2-$) selon que ces derniers participent à une configuration syndiotactique ou isotactique.

Le couplage des H méthyléniques avec les H des deux groupements méthyléniques monochlorés ($-\text{CHCl}-$) voisins donnerait, selon JOHNSEN, deux triplets; celui situé aux valeurs supérieures du champs est attribué aux protons appartenant à la structure syndiotactique.

Soient :

n_s = nombre des unités syndiotactiques

n_i = nombre des unités isotactiques

Le rapport n_s/n_i peut être connu à partir des surfaces des triplets précédents.

Dans la pratique, le diagramme R.M.N. à 56,4 M Hz ne fournit pas deux triplets séparés mais une figure résultante (5 raies) due à l'empilement des deux triplets l'un sur l'autre.

Selon TINCER (⁴³), seuls les deux H méthyléniques de la configuration syndiotactique sont équivalents au point de vue environnement électronique et couplage avec chaque H voisin. Dans un polymère isotactique, l'interaction indirecte J des spins diffère pour l'atome H méthylénique en position cis ou trans par rapport à l'atome de chlore et au plan défini par le squelette en zig-zag des atomes de carbone (figure 14). Ainsi le diagramme

Spectres théoriques

— Spectre RMN de
Protons méthyléniques
PCV isotactique 100%

----- Spectre RMN de
Protons méthyléniques
PCV syndiotactique 100%
56,4 MHz

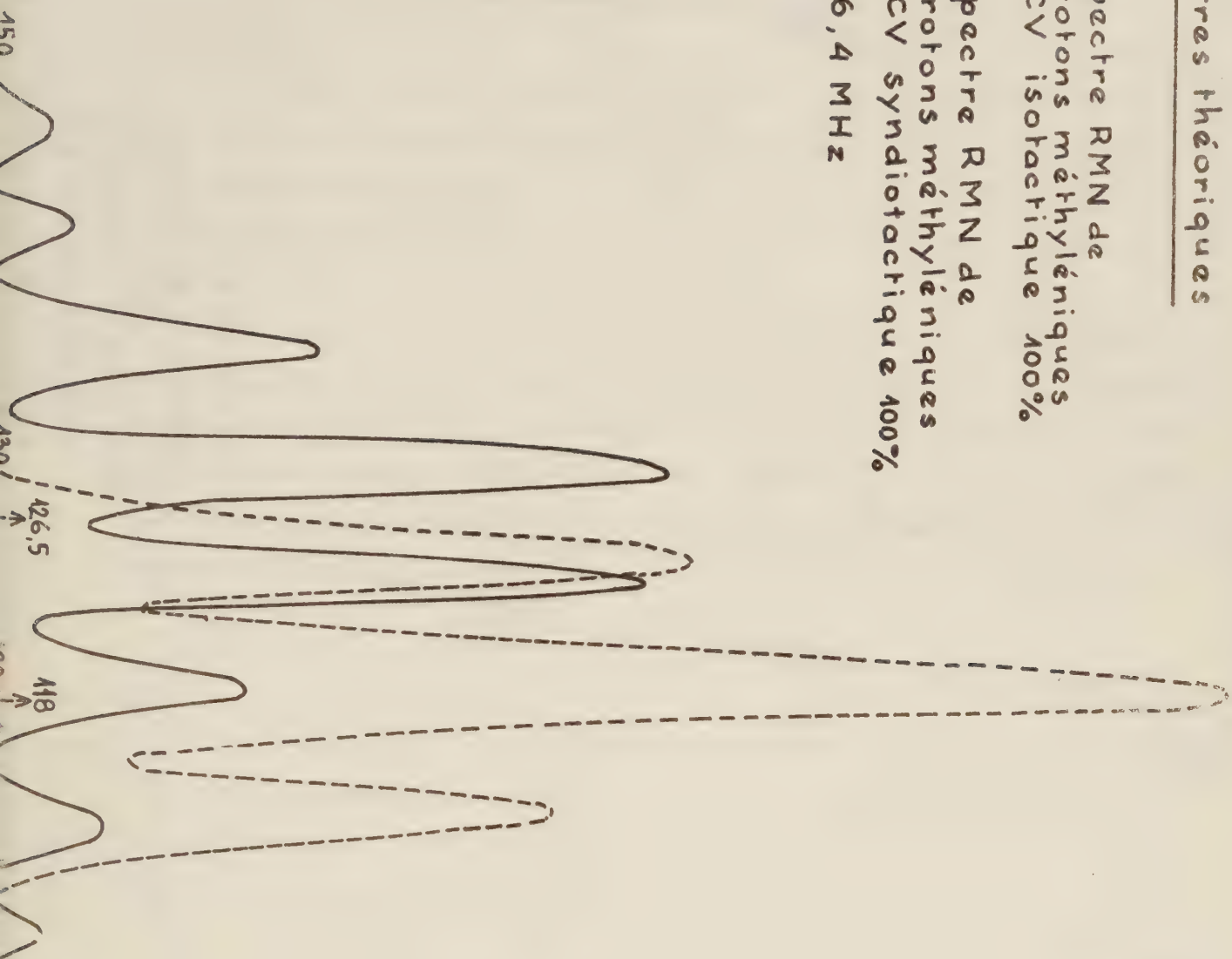


Fig. 21

Fig. 22

Spectre RMN

Haute résolution

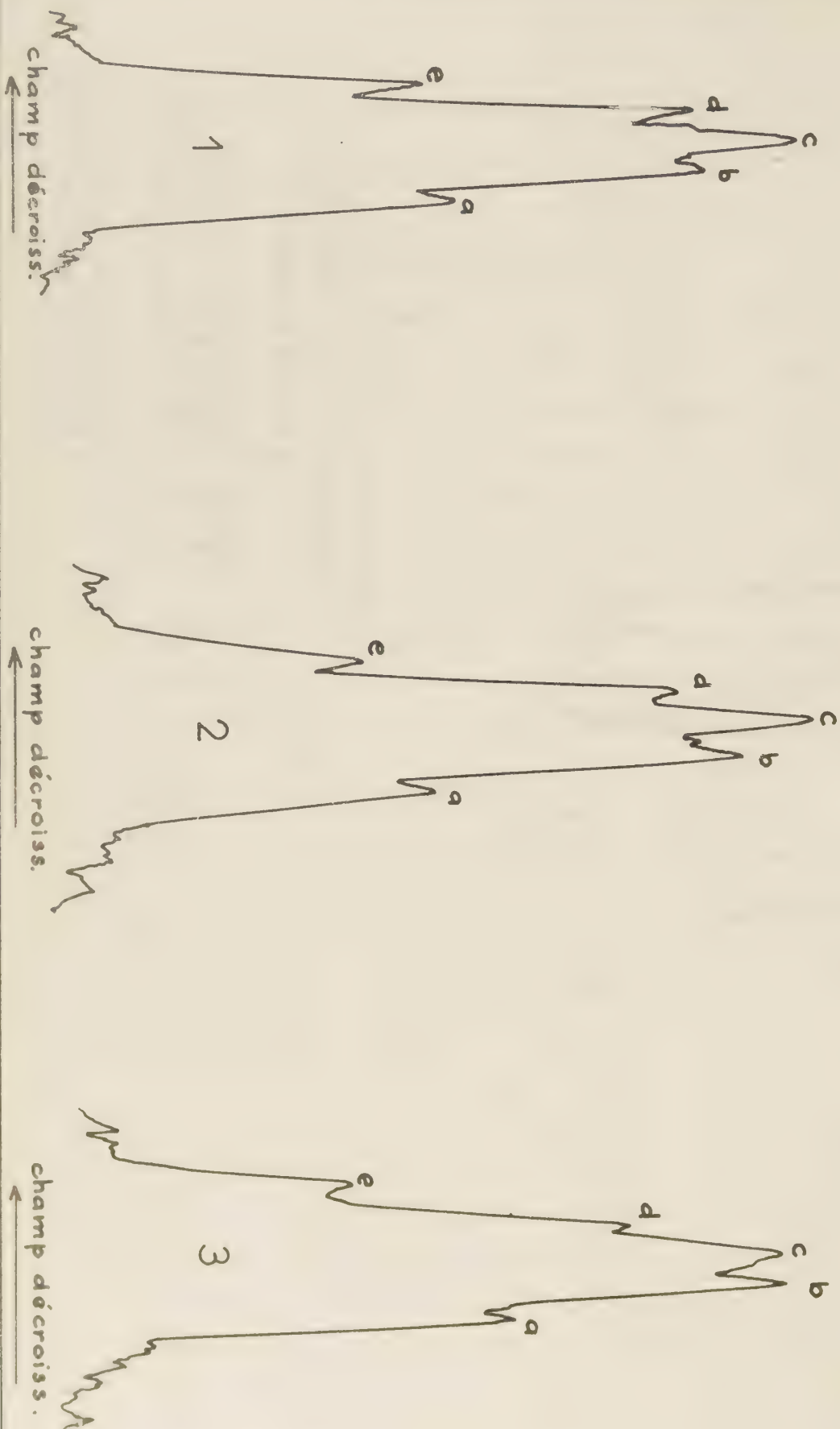
Solvant: O-dCl-benz.

T°C ~ 200

Vitesse de passage :

0,2 ppm / cm

1. PCV (60°C)
2. PCV (0°C)
3. PCV (-35°C)



observé ne résulte pas du chevauchement des deux triplets, mais d'un triplet (provenant de n_s) et d'un multiplet (provenant de n_i) qui peut comprendre jusqu'à 12 raies (partie BC, structure A_2BC) (figure 21).

Cette dernière hypothèse semble être plus rigoureuse. Toutefois, si le centre du triplet est bien déterminé, celui du multiplet est mal défini. Ceci est d'autant plus grave qu'un faible déplacement d'un des centres des multiplets modifie totalement l'allure du spectre résultant des spectres partiels dûs aux n_s et n_i simultanément.

A partir de ces considérations, TINCHER a calculé les spectres théoriques pour les polymères syndiotactique et isotactique à 100 % (figure 21). Les spectres correspondants aux PCV réels de différentes tacticités résultent de la superposition de ces deux spectres (à 56,4 M Hz, l'écart entre les centres des multiplets est 8,5 c/s environ) en maintenant la surface totale constante.

$$\frac{n_s}{n_s + n_i} + \frac{n_i}{n_s + n_i} = 1$$

Pour un PCV obtenu par polymérisation radicalaire, la comparaison entre spectre théorique et expérimental a permis à l'auteur d'avancer le pourcentage de 45 % en syndiotacticité.

2 - Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé un spectrographe de résonance VARIAN DP 60 opérant à 56,4 M Hz et en haute résolution. Les échantillons de PCV ont été dissous dans l'orthodichlorobenzène ($10 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) et analysés à 200°C (pour diminuer la viscosité, donc augmenter la résolution). Le spectre observé se compose de 5 pics a, b, c, d et e (dans le sens du champ décroissant) (figure 22).

Si les hypothèses de TINCHER se vérifient, des combinaisons du

type :

$$\frac{n_s}{n_s + n_i} \text{ Aire (triplet)} + \frac{n_i}{n_s + n_i} \text{ Aire (multiplet)}$$

nous fournissent des spectres théoriques dont l'allure varie entre celle du multiplet (8 pics) pour une isotacticité de 100 % et celle du triplet pour un PCV imaginaire purement syndiotactique.

La détermination du pourcentage de produit syndiotactique consiste en une identification qualitative par comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques obtenus à partir des combinaisons précédentes. En réalité, l'incertitude de la position du centre du multiplet des H isotactiques rend la forme du spectre théorique quelque peu incertaine et nous ne pouvons, par cette méthode apparemment simple, qu'obtenir un pourcentage approximatif concernant la syndiotacticité de nos produits.

Dans la présente étude, nous nous sommes bornés à comparer des hauteurs relatives des pics a et b attribués aux H syndiotactiques par rapport aux pics d et e appartenant aux H isotactiques (le pic c résulterait de l'empiètement des deux multiplets correspondant aux deux configurations précédentes), une base de 45 % en syndiotacticité étant prise pour un PCV industriel obtenu par voie radicalaire à 60°C environ PCV (60°C).

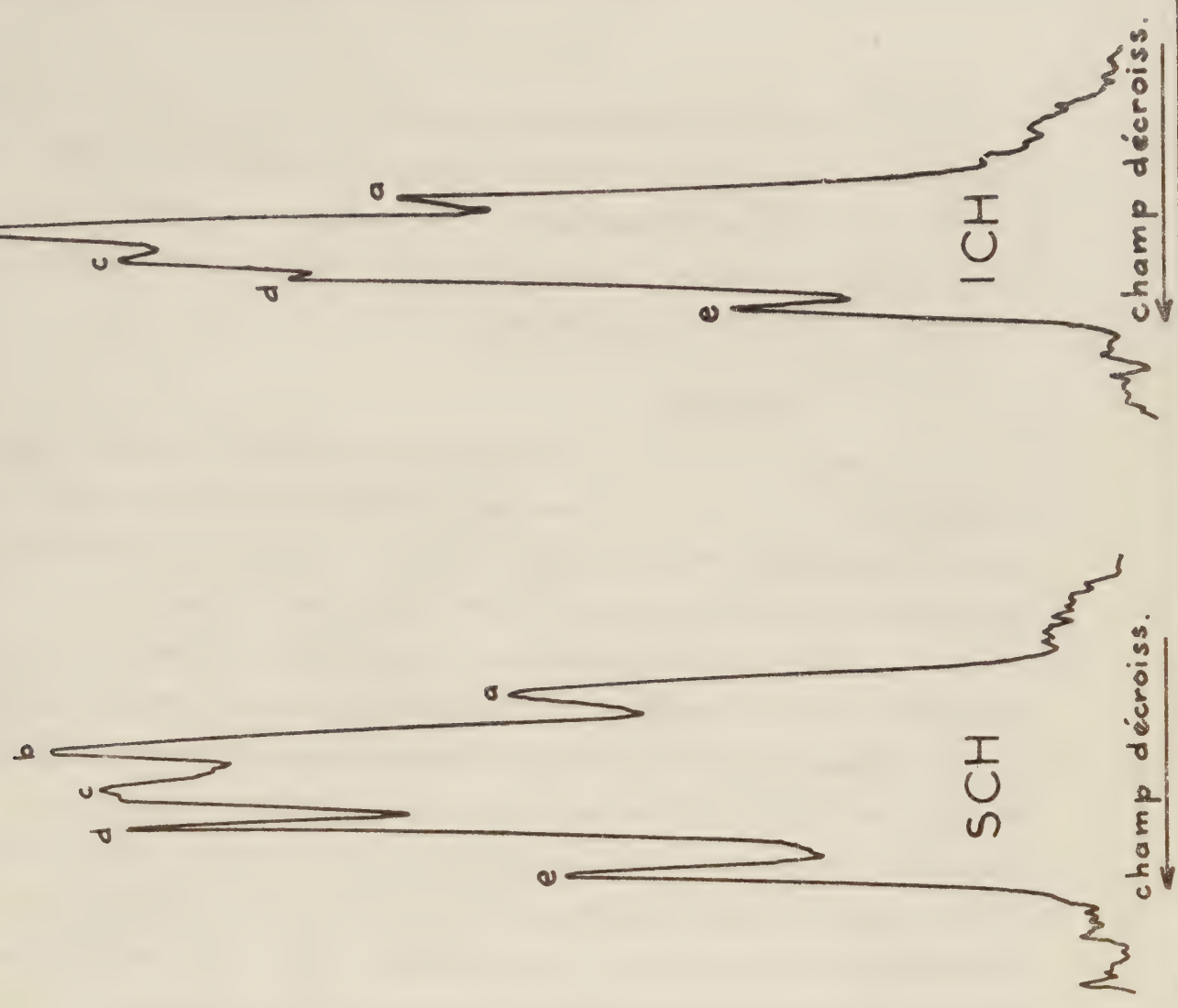
En comparaison avec le PCV (60°C), les produits polymérisés par voie radicalaire à 0°C, PCV (0°C), et à -35°C, PCV (-35°C) sont nettement plus syndiotactiques (figure 22). Ces échantillons nous ont permis d'estimer la syndiotacticité de nos produits dont les valeurs sont consignées dans le Tableau XII.

TABLEAU XII

Echantillons	PCV(60°C)	PCV(0°C)	PCV(-35°C)	SCH ^(a)	ICH
% PCV syndiotactique	45	50	55	50-60	70

(a) valeurs maximale et minimale des différentes fractions partielles solubles dans la cyclohexanone : SCH_α, SCH_β, etc.

Fig. 23
 Spectre RMN
 Haute résolution
 Solvant: O-d₂Cl-benz.
 T°C ~ 200°C
 Vitesse de passage:
 0,2 ppm / cm



L'importance relative de la hauteur des pics a et b des fractions SCH et ICH (figure 23) par rapport à ceux des produits PCV (0°C) et PCV (-35°C) révèle une nette dominance de la configuration syndiotactique. Cette constatation est en accord avec les analyses effectuées sur SCH et ICH en diffraction X et en spectrophotométrie I.R.

3 - Conclusion

Les R.X. et l'I.R. nous ont donné une idée de la tacticité. La R.M.N. nous a permis d'estimer que la fraction SCH de polymère soluble dans la cyclohexanone est syndiotactique à 60 % et que la syndiotacticité de la fraction ICH insoluble dans le même solvant est de l'ordre de 70 %.

Cependant, la valeur de 45 % attribuée à la syndiotacticité du PCV obtenu par voie radicalaire à 60°C est quelque peu arbitraire. Il semble que le pourcentage de produit syndiotactique nécessaire à l'apparition d'une certaine cristallinité décelable aux R.X. devrait être de l'ordre de 80 % (le diagramme de poudre de la fraction SCH donne 7 raies). Selon FORDHAM⁽⁴⁷⁾, en polymérisation radicalaire, la probabilité de l'enchaînement syndiotactique est la plus grande, l'énergie d'activation de la configuration isotactique est supérieure de 0,5 kcal/mole à celle de la configuration syndiotactique. D'après BOVEY et TIERS⁽⁴⁸⁾ cette différence des énergies d'activation n'est que de l'ordre de l'ordre de 0,2 kcal/mole. Théoriquement on aurait 50 % d'isotacticité et 50 % de syndiotacticité quand la température tend vers l'infini, et donc à plus basse température, le pourcentage en PCV syndiotactique est légèrement supérieur à 50 %. Le pourcentage de 70 % de syndiotacticité estimé pour la fraction ICH est probablement trop faible.

C - ANALYSE DES PCV DE BAS $\overline{DP}_n$

L'analyse qualitative par absorption I.R. des bas polymères nous a révélé l'existence dans la chaîne macromoléculaire des groupements

Fig. 24

Spectre RMN

Haute résolution

Produit : PCV.

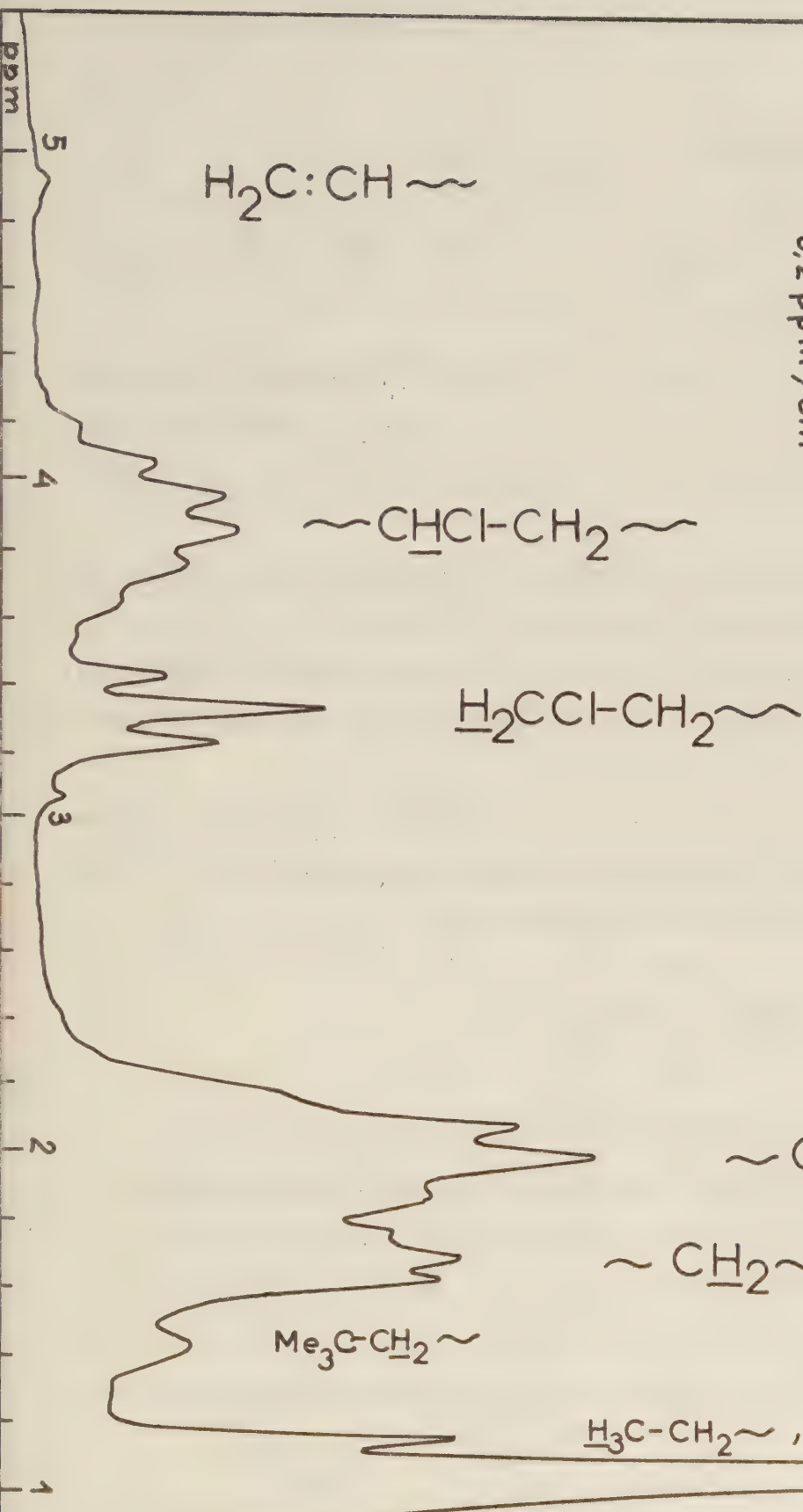
$\overline{DP}_n \sim 5$

Solvant : néant

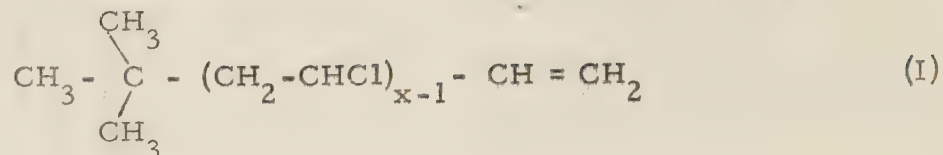
Température : 200°C

Vitesse de passage

0,2 ppm/cm



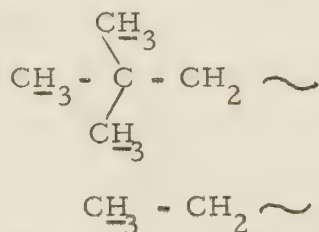
tertio-butyliques et vinyliques.



Mais les $\overline{\text{DP}}_n$ déduits d'après les pourcentages en hydrogène, carbone et chlore et ceux déterminés par R.M.N. ne concordent pas entre eux, ce qui suggère la présence d'autres groupements terminaux que ceux cités précédemment.

Un PCV d'aspect visqueux obtenu par polymérisation en présence d'un grand excès de catalyseur ($[\text{tertBuMgCl}] = 0,41 \text{ ml}^{-1}$; $[\text{CV}]_0 = 1,1 \text{ ml}^{-1}$) a été examiné tel que, sans solvant aucun, en R.M.N. à 200°C (figure 24). Son $\overline{\text{DP}}_n$ égal à 5 a été déduit d'après les surfaces des spectres de résonance et par ébulliométrie.

Vers 1,03 ppm nous avons non seulement la raie unique due aux 9 protons tertibutyliques, mais aussi un triplet appartenant aux 3 H d'un radical méthyle dont le carbone voisin porte 2 H.



Entre 1,5 et 2,2 ppm, nous retrouvons les H méthyléniques ($-\text{CH}_2-$). Le groupe de raies pourrait être considéré comme étant composé d'un triplet (H syndiotactique) et d'un multiplet complexe (H isotactique).

A 3,30 ppm un triplet dont l'allure et la position sont caractéristiques des protons d'un radical méthylique monochloré lié à un groupement méthylénique :



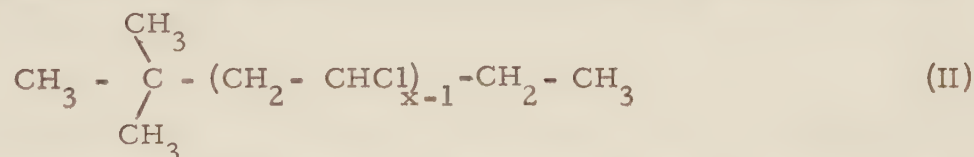
Le quintuplet classique de $(-\text{CHCl}-)$ entouré de deux groupements méthyléniques apparaît à 3,85 ppm sous la forme multiplet plus complexe (7 raies).

Enfin, sous forme de trace, vers 4,9 ppm, nous avons décelé l'existence du radical vinylique:

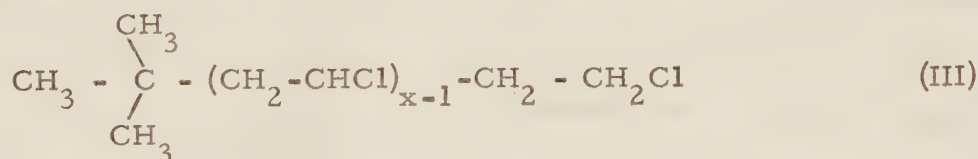


Ce dernier renseignement explique l'impossibilité de déterminer de $\overline{\text{DPn}}$ par simple analyse chimique centésimale. La formule développée hypothétique (I) ne représente qu'une forme possible du polymère.

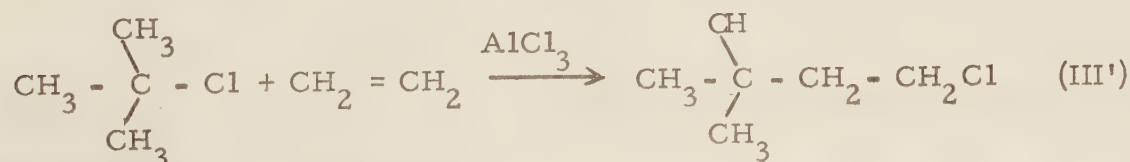
La superposition de la raie unique et du triplet vers 1,03 ppm suppose l'existence d'une deuxième forme de chaîne macromoléculaire



Enfin une troisième forme de PCV s'ajoute aux deux précédentes et elle est suggérée par la présence du triplet situé à 3,3 ppm :



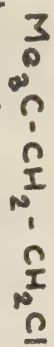
Pour étayer ces hypothèses, nous avons synthétisé le polymère modèle de $\text{DP} = 1$ de la forme (III): le diméthyl-1-1-chloro-3-propane (III'), par addition du chlorure de tertiobutyle sur la double liaison de l'éthylène en présence du trichlorure d'aluminium en solution dans le pentane, selon la méthode de SCHMERLING⁽⁴⁴⁾ :



Spectre RMN

Haute résolution

Produit :



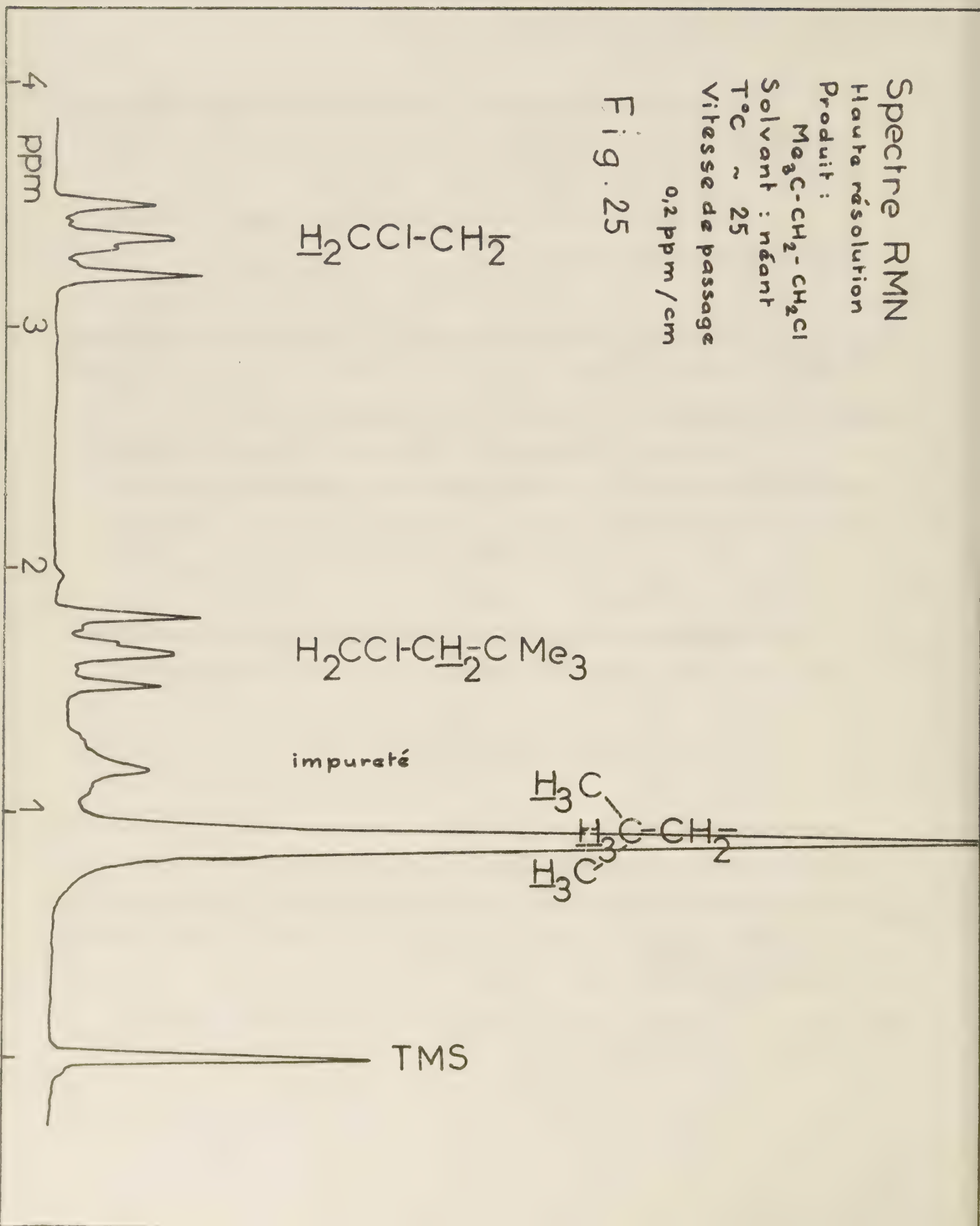
Solvant : néant

T°C ~ 25

Vitesse de passage

0,2 ppm/cm

Fig. 25

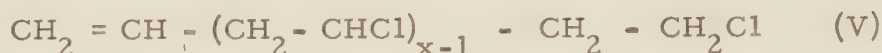


L'examen en R.M.N. du produit (III') analysé sans solvant et avec le tétraméthyl-silane (TMS) comme référence interne donne un spectre (figure 25) dont il est aisé d'identifier l'appartenance des raies aux différentes espèces de protons (Tableau XIII) .

TABLEAU XIII

Déplacement chimique(ppm)	1	1,7	3,3
Nombre de raies	1	triplet	triplet
Groupelements carbonés	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C}$	— CH ₂ —	— CH ₂ Cl

D'après ces résultats il est raisonnable de penser que le PCV obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle catalysée par le tertBuMgCl contient essentiellement les trois formes de polymères (I), (II) et (III). Mais il est probable qu'il y ait d'autres formes telles que :



Le radical vinyle se trouvant à la tête de la macromolécule viendrait d'une réaction secondaire d'échange entre le catalyseur tertBuMgCl et le chlorure de vinyle monomère



ou simplement d'un transfert sur ce monomère.

Le chlorure de vinyl-magnésium est aussi capable de catalyser la polymérisation du chlorure de vinyle en solution tétrahydrofurannique (nous avons effectivement obtenu du polymère en faisant agir le mélange CV + THF

avec du Mg en poudre).

Toutefois, ces formes (IV) et (V) du PCV ne peuvent exister qu'en très faible quantité sinon les masses moléculaires moyennes en nombre M_n déterminées par R.M.N. et ébulliométrie auraient des valeurs différentes.

D - CONCLUSION

Il ressort de cette tentative d'étude de la microstructure par résonance magnétique nucléaire que :

- le catalyseur tertBuMgCl a un effet stéréorégulier sur la polymérisation du chlorure de vinyle en solution dans le THF,
- le radical tertibutylique initie la polymérisation et qu'il reste dans la chaîne macromoléculaire,
- le radical tertibutylique précède un groupement méthylénique $(-\text{CH}_2-)$,
- la queue de polymère peut être vinylique, éthylique ou éthylique monochloré $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl})$.

Ces éclaircissements nous permettront d'émettre des hypothèses plus valables sur les mécanismes des réactions d'initiation et d'arrêt.

Chapitre IV

MECANISMES REACTIONNELS

A - INTRODUCTION

L'absence de la période d'induction sur les courbes de taux de conversion du monomère en fonction du temps (figure 6), ce qui suppose une réaction d'initiation ou d'amorçage instantanée, nous a servi comme hypothèse de départ dans l'établissement de la loi cinétique simple (équation 7, chapitre I) qui a pu être vérifiée par l'expérience.

La connaissance des masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ déterminées par résonance magnétique nucléaire et l'étude théorique basée sur la loi cinétique établie précédemment concernant la distribution de ces masses ont permis de mettre en évidence la particularité du tertBu-MgCl utilisé en tant que catalyseur de la polymérisation du chlorure de vinyle en solution tétrahydrofurannique. En effet, l'amorçage de la réaction, s'il existe, ne concerne pas la totalité de la quantité d'organomagnésien introduit dans l'enceinte réactionnelle. Il serait intéressant de suivre la consommation en catalyseur tertBuMgCl au cours du temps.

L'identification des groupements terminaux permet la détermination de l'orientation de la première molécule de chlorure de vinyle (polarité) par rapport au complexe organomagnésien solvaté par le THF et elle fournit aussi l'explication des mécanismes d'arrêt qui donnent naissance à une limite au taux de conversion du monomère.

B - CINETIQUE D'AMORCAGE

1 - But de l'étude

Cette étude a pour but d'élucider le phénomène d'amorçage dans la polymérisation du CV catalysée par le tertBuMgCl. La nature faiblement ionique de la liaison C-Mg (²¹) semble être la cause principale de la consommation partielle de l'organo-magnésien en tant que catalyseur de polymérisation.

Il nous faut suivre simultanément les variations des concentrations en CV et en tertBuMgCl. Pour ce faire, nous avons choisi de polymériser le monomère à faible concentration devant un grand excès de catalyseur.

2 - Expérimentation

Les conditions expérimentales sont consignées dans le Tableau XIV.

TABLEAU XIV

T = 41 ± 0,5 °C

Réactifs	Mole	Volume(l) _(a)	Ml-1
TertBuMgCl (sol. THF)	0,41	0,257	0,72
CV	1,13(71g)	0,082	1,98
N-Bu	0,134	0,02	0,235
THF		0,212	
Total		0,571	

(a) les volumes partiels ont été calculés à 41,5 °C avec

d_{41,5} (THF) 0,874

d_{41,5} (CV) 0,866

Au point de vue analyse quantitative par chromatographie gazeuse, nous utilisons le même appareillage (voir Chapitre I).

Le tert BuMgCl en excès, au contact de l'humidité (lors de la

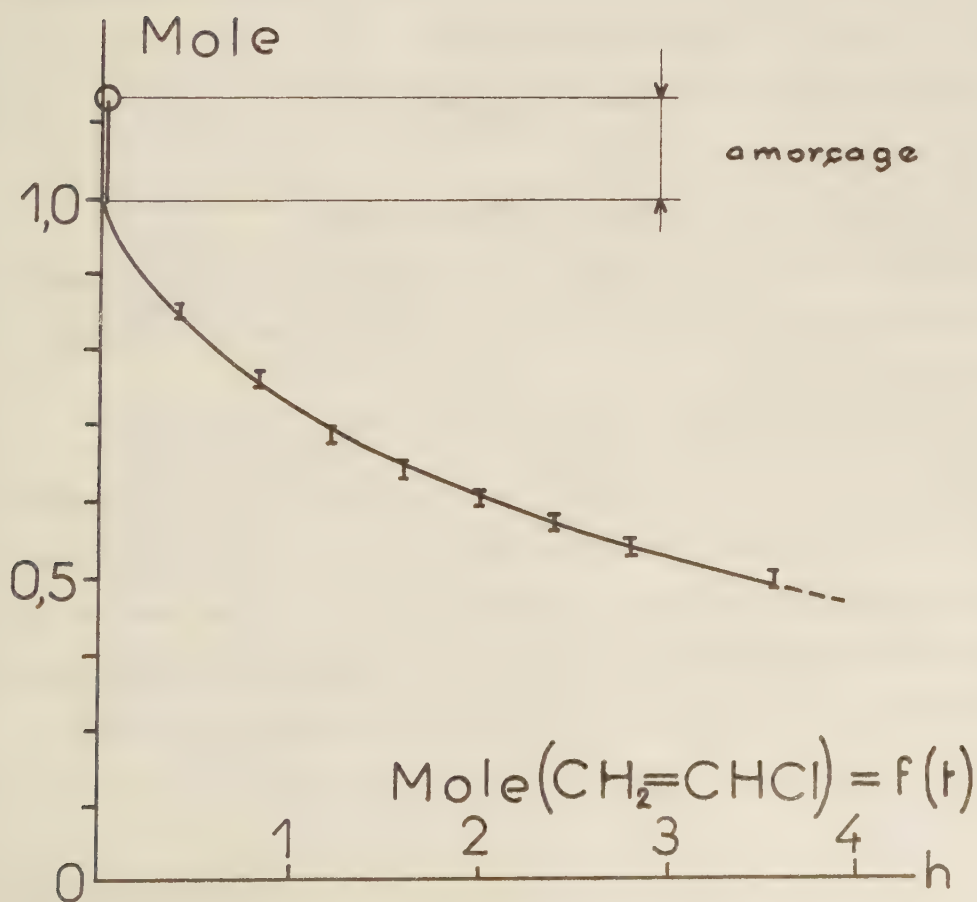
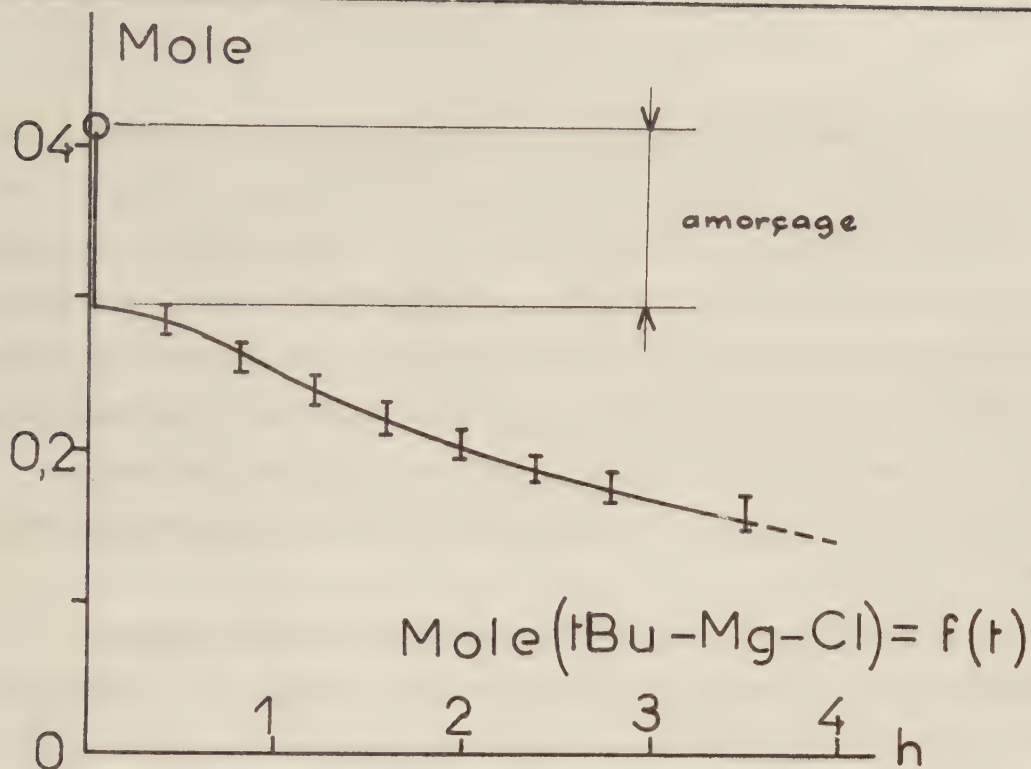


Fig. 26

prise par seringue hypodermique) dégage du tert-Butane ou tri-méthyl-méthane. Outre les trois pics correspondant respectivement au N-Bu, CV et THF, sur le chromatogramme, nous avons un pic nouveau, dû à la présence de tertBu, qui précède le N-Bu. La mauvaise séparation entre le tertBu et le N-Bu ne permet pas d'avoir une grande précision dans l'analyse quantitative de la concentration du tertBuMgCl en fonction du temps. Une meilleure résolution de ces deux derniers isomères par chromatographie gazeuse exige une colonne plus longue, ce qui augmente considérablement la durée d'une mesure.

Dans le cas présent les erreurs d'analyse peuvent atteindre 10-15 %, toutefois, la précision est suffisante pour déceler la consommation en catalyseur au cours de la réaction, vu sa concentration importante par rapport à celle du N-Bu pris comme étalon de mesure.

La première mesure par chromatographie gazeuse est effectuée une minute après la mise en contact des réactifs. Les courbes représentant la consommation en réactifs en fonction du temps :

$$a) \text{ tertBuMgCl} = f(t)$$

figure 26

$$b) \text{ chlorure de vinyle} = f(t)$$

révèlent une chute verticale au début de la polymérisation.

Approximativement, l'amorçage a fait réagir 0,1 mole de catalyseur (25 % du tertBuMgCl total) avec 0,1 mole de monomère. La réaction est quasiment stoechiométrique.

Après cette période d'amorçage, la conversion du monomère (courbe b, figure 26) suit le cours normal d'une réaction de polymérisation. En ce qui concerne le catalyseur, sa concentration semble rester constante pendant un certain temps (0,5 h à 41,5°C) avant de tomber à une valeur nulle si nous laissons la réaction se poursuivre (dans une polymérisation normale, la totalité du tertBuMgCl disparaît plus rapidement à cause de sa faible concentration).

Le manque de précision dû aux difficultés d'ordre technique ne nous permet pas d'approfondir l'interprétation des résultats expérimentaux.

3 - Conclusion

L'essai précédent nous a montré que la polymérisation du chlorure de vinyle en solution THF catalysée par le tertBuMgCl admet une réaction d'amorçage instantanée. Mais cet amorçage ne consomme que 25 % environ du catalyseur introduit dans l'enceinte réactionnelle. L'organomagnésien restant provoque des réactions secondaires qui pourraient être soit une réaction d'échange avec le monomère, soit une polymérisation lente.

Enfin, au cours de la réaction d'amorçage, les quantités de catalyseur et de monomère mises en jeu sont équimoléculaires.

C - MECANISMES REACTIONNELS DE LA POLYMERISATION

L'étude précédente relative à la réaction d'amorçage de la polymérisation confirme les résultats déduits des mesures de masses moléculaires moyennes en nombres M_n et les courbes de distribution intégrales de ces masses. Environ 25 % seulement du chlorure de tertBuMgCl-magnésium participent à la réaction. (Cette valeur est à rapprocher du chiffre de 27 % donné par PAULING ⁽²¹⁾ au caractère ionique de la liaison C-Mg).

A part les réactions secondaires dont la participation au processus principal est négligeable, chaque macromolécule débute par un radical tertiobutylique qui provient de la dissociation de l'organomagnésien en carbanion et cation. Dans l'hypothèse simplifiée où le magnésien est représenté par RMgX, nous avons :



avec $\text{R}^- = (\text{Me}_3\text{C})^-$ ou $(\text{tertBu})^-$

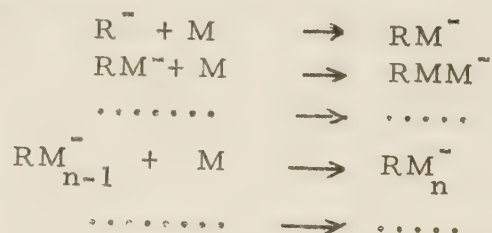
X = Cl

l'organo-magnésien étant considéré comme générateur de carbanions.

En ce qui concerne les monomères vinyliques, nombre de tentatives ont été effectuées pour arriver à une classification systématique d'après leur aptitude à se polymériser selon la nature de l'initiation (anionique, radicalaire, cationique). Pour expliquer les taux de réactivité en copolymérisation, ALFREY et PRICE⁽⁴⁵⁾ font intervenir le facteur Q (résonance de stabilisation) et e (polarité) KONISHI AKIO⁽⁴⁶⁾, s'appuyant sur la même base théorique, a dressé l'ordre de la polymérisabilité des monomères vinyliques en catalyse ionique, ainsi l'auteur a pu prévoir et vérifier que le chlorure de vinylidène est polymérisable par voie anionique.

Selon KONISHI⁽⁴⁶⁾ et aussi d'après de nombreux travaux relatés dans la littérature) le chlorure de vinyle est surtout apte à se polymériser par voie radicalaire. Ce qui expliquerait probablement les faibles DP_n de nos produits (DP_n < 120) obtenus par voie supposée ionique.

Dans la polymérisation du CV en solution dans le THF catalysé par le tertBuMgCl, l'attaque du monomère(M) par le carbanion (R⁻) donne naissance à un nouvel anion (RM⁻) qui lui-même est capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère. La répétition du même processus à l'infini constitue une réaction en chaîne :

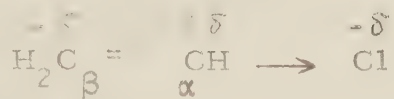


Il paraît alors logique d'appeler cette réaction en chaîne POLYMERISATION ANIONIQUE, l'initiation étant provoquée par le carbanion tertBu⁻.

1 - Mécanismes de la réaction d'amorçage

Si l'on considère la molécule de chlorure de vinyle, l'effet induit

teur négatif (-I) dû à l'atome de chlore modifie la structure électronique de l'ensemble :



Il y a polarisation et apparition d'un moment dipolaire. L'attaque du carbanion (tertBu^-) devrait se porter sur le carbone α , ce qui donnerait :



Or l'analyse par RMN nous a révélé que le groupement tertibutylique est suivi d'un groupement méthylénique :



L'existence du radical ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{Cl}$), qui n'est autre que la dernière unité monomérique à la queue de la macromolécule confirme cet enchaînement.

Nous devons alors admettre que l'effet inducteur négatif du chlore se transmet sur le carbone β :

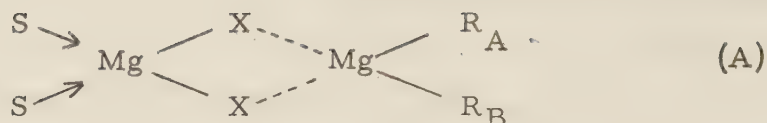


ce qui donne le mécanisme simple de la réaction d'amorçage :



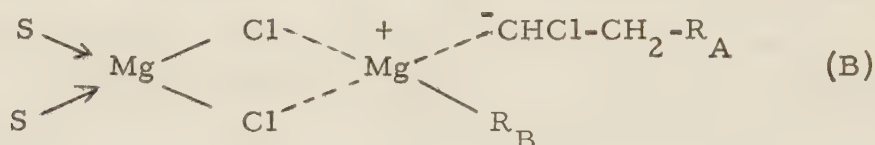
D'après les travaux récents dans le domaine de la chimie des réactifs de Grignard, l'existence du composé organomagnésien mixte tertBuMgCl est peu probable.

Selon KIRRMANN, HAMELIN, HAYES (⁴⁹) d'une part, et DESSY, HANDLER, WOTIZ, HOLLINGSWORTH (⁵⁰) de l'autre, pour être plus près de la réalité, il faut représenter le composé RMgX par l'association d'une molécule d'halogénure MgX_2 et d'une molécule de magnésien symétrique MgR_2 , l'ensemble étant solvato par le solvant :

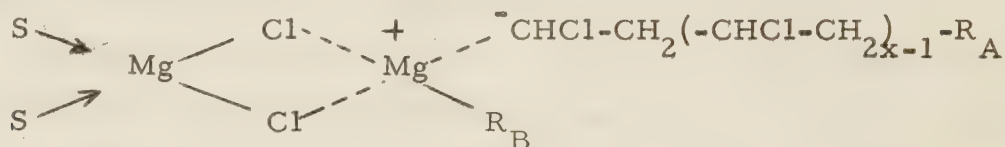


Pour distinguer l'individualité des deux radicaux alcoyles chimiquement identiques, nous les avons représentés par R_A et R_B . Dans notre cas particulier, l'halogène est le chlore, le solvant, le THF et $\text{R}_A = \text{R}_B = \text{tertButyle}$.

Supposons que ce soit le radical R_A qui amorce la polymérisation

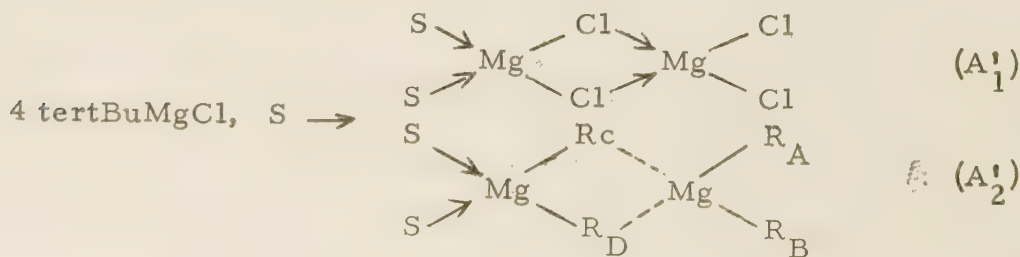


La propagation donne alors :



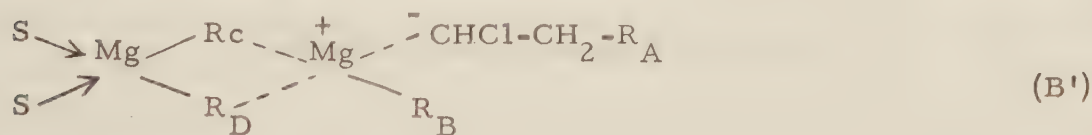
La formule développée hypothétique (B) du complexe magnésien-monomère suggère que le radical R_B ne possède plus la même réactivité que R_A dès que l'amorçage est effectué ce qui expliquerait la consommation partielle du tertBuMgCl lors de l'initiation.

Si l'on admet l'existence du magnésien solvaté A, 50 % environ du catalyseur devraient provoquer la réaction d'amorçage instantané de la polymérisation, or le pourcentage trouvé précédemment en cinétique d'amorçage est de l'ordre de 25 %; ce qui conduit à supposer la présence d'autres modes d'association tels que :

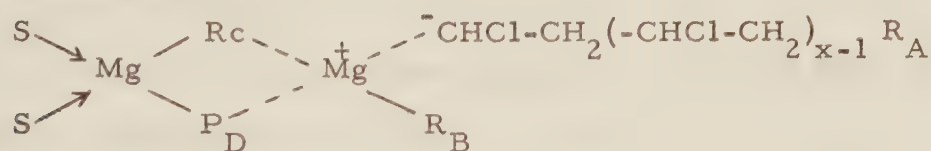


(A'₁) et (A'₂), selon HAMELIN, KIRRMANN et HAYES (⁴⁹) existent probablement dans la solution magnésienne.

L'amorçage dû à (A'₂) conduit à :



Et la propagation :



Pour (B'), Rc et R_D se trouveraient à l'état complexé. On pourrait alors penser que la magnésien en solution étherée se trouve sous forme de dimères et trimères, toutes les associations entre halogénures et magnésiens symétriques étant possibles, et dont seul l'un des radicaux (R_A, R_B) liés au magnésium terminal serait actif. Cette hypothèse est à rapprocher du pourcentage de la liaison ionique (27 %) de C-Mg avancée par PAULING(²¹). Un tel phénomène d'association sous forme de polymère semble être général dans les composés organo-métalliques (AlR₃ = dimère; BuLi = hexamère).

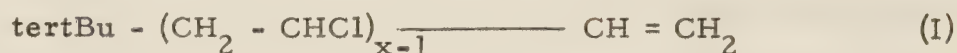
Le manque de précision, dû aux difficultés techniques, dans l'étude de la cinétique d'amorçage ne nous permet pas d'affirmer la nette prédominance du complexe (A') par rapport au complexe (A) dans la solution catalytique. Cependant, il n'y a pas d'arguments contre l'existence simultanée des formes de complexe (magnésien-monomère) (B) et (B').

L'amorçage une fois achevé, le radical R_B du complexe (B) et les radicaux R_B, R_C, R_D du complexe (B') engendrent des réactions secondaires (échange ou polymérisation lente donnant des bas DPn). Nous faisons abstraction des réactions parasites (destruction de l'organo-magnésien par les impuretés telles que les traces d'eau, échanges avec le monomère); en ce

qui concerne la polymérisation lente secondaire, son influence sur la loi cinétique principale (équation 8) est négligeable vu les PCV de bas $\overline{DP_n}$ qui en résulteraient.

2 - Mécanisme de la réaction d'arrêt

L'analyse qualitative par R.M.N. permet la représentation des PCV par les trois formules développées suivantes:

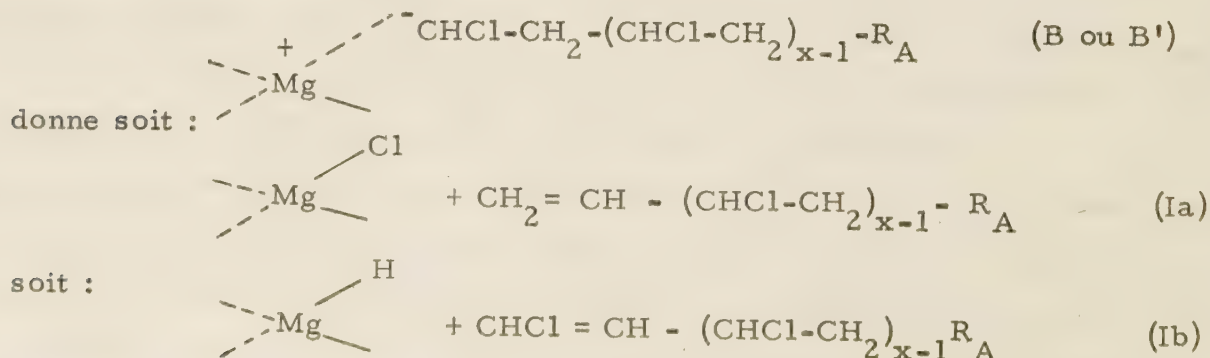


Le PCV (I) existe seulement à l'état de trace, les composés (II) et (III) peuvent provenir de (I) par saturation de sa double liaison terminale par deux atomes de H ou d'un atome de H et d'un atome de Cl.

a) Phénomène d'arrêt naturel

Les énergies de liaison (C-Cl) et (C-H) sont de 98,7 et 81 kcal⁽⁵¹⁾ respectivement, les réactions d'ARRET NATUREL peuvent se produire par départ d'un H ou d'un Cl de la dernière unité monomérique de la macromolécule en croissance.

Pour simplifier la présentation, nous faisons abstraction des radicaux R_B , R_C , R_D .

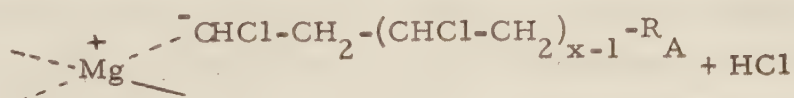


Il est peu probable que H du magnésien de (Ib) puisse initier une polymérisation ionique.

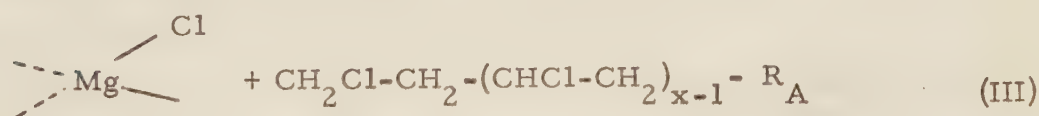
L'arrêt (Ib) est probablement plus fréquent que l'arrêt (Ia), si l'on compare les énergies de liaison (C-Cl) et (C-H). Toutefois, la validité de cette comparaison est limitée du fait que nous sommes ici en présence d'un macro-anion en croissance et non d'une chaîne de carbone aliphatique.

b) Phénomène d'arrêt artificiel

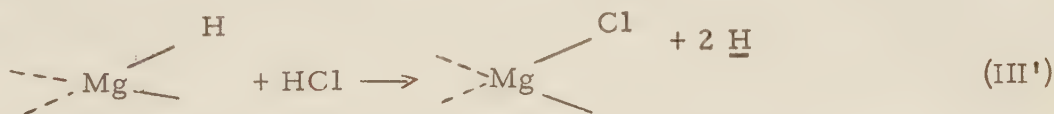
L'addition de l'acide chlorhydrique concentré au mélange réactionnel pour arrêter la polymérisation a pour effet de détruire les centres actifs ou macro-anions en croissance qui n'ont pas encore subi l'arrêt naturel. Ce phénomène constitue l'ARRET ARTIFICIEL.



donne:



L'acide chlorhydrique ajouté en excès détruit aussi les magnésiens provenant de la réaction d'arrêt naturel du type (Ib).



L'hydrogène naissant saturerait les doubles liaisons terminales des macromolécules provenant des réactions d'arrêt naturel (Ia) et Ib). L'arrêt artificiel conduit donc principalement au PCV de formules développées (II) et (III).

Si la polymérisation est poursuivie suffisamment longtemps, l'arrêt artificiel n'intéresse qu'un nombre restreint de chaînes (voir distri-

bution de masses). Cependant, l'effet de l'arrêt artificiel se fait sentir sur les macromolécules arrêtées naturellement, qui voient alors leur double-liaison terminale saturée par l'hydrogène naissant et il est peu probable que l'acide chlorhydrique en excès s'additionne sur le groupement vinylique terminal de la formule développée (I) en l'absence de catalyseur approprié.

Le peu de double liaison qui reste dans le polymère total suppose que la saturation due à la présence de l'hydrogène naissant est quasiment quantitative. Ce qui nous conduit à admettre que les macromolécules arrêtées naturellement restent liées au complexe $(\sim\sim\sim\text{Mg}\text{---}\text{H})$ de l'équation réactionnelle (Ib). Cet arrêt pourrait alors ne pas être une réaction d'arrêt véritable - impliquant la dissociation du macrocomplexe (magnésien-polymère en croissance) (Mg-H) et polymère à groupement terminal vinylique - mais une transformation de la chaîne en croissance en macromolécules "dormantes" par opposition à des macromolécules actives. La macromolécule dormante reste au voisinage du complexe magnésien ionisé.

D - CONCLUSION

L'étude microstructurale par R.M.N., secondée par les récents travaux sur la constitution de l'organomagnésien en solution étherée, nous a permis d'émettre des hypothèses sur les mécanismes d'amorçage et d'arrêt.

La polymérisation du chlorure de vinyle par le tertBuMgCl, en solution THF, donne principalement des PCV commençant par un groupement tertibutylique et se terminant soit par un radical éthyle, soit par un radical éthyle α monochloré.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire rend compte des recherches concernant la cinétique de polymérisation du chlorure de vinyle en solution tétrahydrofurannique catalysée par le chlorure de tertibutyl-magnésium, la macrostructure (cristallinité, distribution de masse....) et la microstructure (tacticité, tête et queues de la chaîne) du polychlorure de vinyle ainsi obtenu.

L'étude cinétique effectuée par chromatographie gazeuse aboutit à une loi simple supposant l'existence:

- d'une réaction d'initiation ou d'amorçage instantanée,
- d'une réaction de propagation lente et
- d'une réaction d'arrêt.

La réaction d'amorçage ne consomme pas la totalité du catalyseur introduit.

La limite asymptotique du taux de conversion du monomère, due à la réaction d'arrêt, dépend de la concentration initiale en tertibutylMgCl.

L'ensemble des techniques d'investigation structurale (RX, IR, RMN) permet de croire à un effet stéréorégulateur du chlorure de tertBu-magnésium utilisé comme catalyseur de polymérisation.

Le calcul théorique de la distribution intégrale de masse basé sur la loi cinétique précédemment établie et la comparaison de cette dernière avec la courbe de distribution intégrale expérimentale suggèrent que seul le quart environ du catalyseur participe à l'amorçage instantané de la polymérisation. Cette dernière hypothèse a été ensuite confirmée par l'étude de la

consommation du tertBuMgCl au cours des différentes phases de la réaction.

Les connaissances acquises sur la cinétique du phénomène et la structure du PCV qui en résulte coordonnées avec les récents travaux dans le domaine de la chimie des réactifs de Grignard, nous ont permis d'avancer des hypothèses sur les mécanismes intimes des réactions d'amorçage, de propagation et d'arrêt.

L'étude de la cinétique de polymérisation donne des valeurs identiques pour les constantes de propagation et d'arrêt. La température de la réaction agit sur la structure du polymère mais elle n'a pratiquement pas d'influence sur la masse moléculaire du produit obtenu, qui de toute façon, a un DPn faible. Ainsi, pour avoir des PCV de masses moléculaires comparables à celles des produits classiques, il faudrait probablement agir sur d'autres facteurs tels que la nature du complexe organomagnésien, la nature du solvant (constante diélectrique), ou l'utilisation de cocatalyseur ayant pour effet de limiter la réaction d'arrêt.

BIBLIOGRAPHIE

- (^{1a}) KRCIL, Kurzes Handbuch der Polymerisation Technik, Vol I, Becker und Erler Kom., GES., Leipzig, 1940.
- (^{1b}) BENGOUGH W.I., NORRIS R.G.W., Nature, London, 163, 325, 1949.
- (^{1c}) JENCKEL E., ECKMANS H., RUMBACH B., Makromol.Chem., 4, 15, 1949.
- (^{1d}) BREITENBACH J.W., SCHINDER A., MH. Chem., 80, 429, 1949.
- (²) GAYLOR and MARK, Linear and stereoregular addition polymers, Polymers Reviews, Vol.II, Interscience Publishers, Inc., N.Y., 1959.
- (³) SCHULZ G.V., Z. Physik. Chem. (B), 44, 227, 1939.
- (⁴) COTTMAN J.D., J.Am.Chem.Soc., 2790, 1955.
- (⁵) BAUM B., WARTMAN L.H., J. Polymer.Sci., 28, 537, 1958.
- (⁶) DRUESEDOW D., GIBBS C.F., N.B.S. Circulaire 525, 69, 1951.
- (⁷) NATTA G., CORRADINI P., J. Polymer.Sci., 20, 251, 1956.
- (⁸) WHITE D.M., J.Am.Chem.Soc., 82, 5678, 1960.
- (⁹) ROSEN I., BURLEIGH P.H., GILLESPIE J.F., J.Polymer Sci., 54, 31, 1961.
- (¹⁰) MINORU IMOTO, KIICHI TAKEMOTO, YOSHIKAZU NAKAI, Makrom.Chem. XLVIII, 80, 1961.
- (¹¹) BRUYLANTS, Bull.Soc.Chim.Belge, 35, 239, 1926.
- (¹²) BEAMAN R., J.Am.Chem.Soc., 70, 3115, 1948.
- (¹³) CHAMPETIER G., ORDIBELIECHT, MERAT-GHAZNAVI, SIGWALT P., C.R. Acad.Sc., 250, 3836, 1960.
- (¹⁴) YOSHIDA K., MORIKAWA T., Sci. and Ind.Jap., 27, 80, 1953.
- (¹⁵) S.A. SOLVIC, Brevet belge, n° 555.787, 17.9.1957.
- (¹⁶) ORGANIC SYNTHESIS, Coll. Vol.I, 144.
- (¹⁷) GILMAN, J.Am.Chem.Soc., 45, 150, 1923.
- (¹⁸) GUYOT A., BLANC C., DANIEL J.C., TRAMBOUZE Y., C.R.Acad.Sc., 253, 1795, 1961.

- (¹⁹) GUYOT A., GUILLOT J., C.R. Acad.Sc., 254, 3665, 1962.
- (²⁰) GUYOT A., PHAM QUANG THO, C.R. Acad.Sc., 256, 165, 1963.
- (²¹) PAULING L., The nature of chemical bonds, 2nd Edition, Cornell University Press., Ithaca, N.Y., 1940.
- (²²) ADELMAN R.L., KLEIN I.M., J. Polymer Sci., 31, 77, 1958.
- (²³) WIPPLER C., GAUTRON R., J.Chim.Phys., 754, 1961.
- (²⁴) KOVACS A., C.R.Acad.Sc., 243, 50-53, 1956.
- (²⁵) NATTA G., HUGGINS M.L., DESREUX V., MARK H., J. Polymer Sci., 56, 153, 1962.
- (²⁶) MATTHEWS J.L., PEISER H.S., RICHARD S.R.D., Acta Cryst., 2, 85, 1949.
- (²⁷) HERMANS P.H., WEIDINGER A., J. Polymer Sci., Vol.IV, 709, 1949.
- (²⁸) KRIMMS S., TOBOLSKY A.V., J. Polymer Sci., 7, 57, 1951.
- (²⁹) HERMANS P.H., WEIDINGER A., Makrom.Chem., 44-46, 24-36, 1961.
- (³⁰) RAYNER L.S., SMALL P.A., brevet G.B., n°847.676 - 30.10.1957.
- (³¹) BERENS A.R., FOLT V.L., SHIPMAN J.J., Chem.and Ind., 443, 1959.
- (³²) BURLEIGH P.H., J.Am.Chem.Soc., 82, 749, 1960
- (³³) NATTA G., BASSI W.I., CORRADINI P., Rend.Sc.Fis.Mat.E.Nat., 31, 17, 1961.
- (³⁴) MITSUO ASAHINA, KENOSUKE OKUDA, Kobunshi Kagaru, 17, 441-44, 607, 11, 612-14, 1960.
- (³⁵) KRIMMS, LIANG C.Y., J. Polymer Sci., 22, 95, 1956.
- (³⁶) GRISENTHWAITE R.J., HUNTER R.F., Chem.and Ind.(London). June, 719, 1958.
- (³⁷) SHIMANOUCI T., TSUCHIYA S., MIZUSHIMA S.I., J.Chemical Phys., 30, 1365, 1959.
- (³⁸) TASUMI M., SHIMANOUCI T., Spectro.Acta, 17, 731, 1961.
- (³⁹) KRIMM. S., FOLT V.L., SHIPMAN J.J., BEREN S.A.R., J. Polymer. Sci. 1, 2621, 1963.
- (⁴⁰) DANUSSO F., MORAGLIO G., GAZZEVA S., Chem.E.Ind., Milano, 36, 883, 1954.
- (⁴¹) GUYOT A., J. Polymer Sci., (sous presse).

- (⁴²) JOHNSEN U., J. Polymer Sci., 54, issue 159, 1961.
- (⁴³) TINCHER W.C., J. Polymer Sci., 62, issue 174, 1962.
- (⁴⁴) SCHMERLING, J. Am. Chem. Soc., 67, 1152, 1945.
- (⁴⁵) ALFREY T., PRICE C.C., J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
- (⁴⁶) KONISHI AKIO, Bull. Chem. Soc. Jap., 32, n°2, 193, 1962.
- (⁴⁷) FORDHAM J.W.L., BURLEIGH P.H., STURM C.L., J. Polymer Sci., 41, 73, 1959.
- (⁴⁸) BOVEY F.A., TIERS G.V.D., Chem. and Ind., 1826, Octobre 1962.
- (⁴⁹) KIRRMANN A., HAMELIN R., Mme HAYES, Bull. Soc. Chim., 5e série, Mémoires, 1395, 1963.
- (⁵⁰) DESSY R.E., HANDLER G.S., WOTIZ J.H., HOLLINGSWORTH C.A., J. Am. Chem. Soc., 79, 3476, 1957.
- (⁵¹) COTTRELL, The strengths of Chemical bonds. Butterworths, London second Edition, 1958.

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I - ETUDE CINETIQUE

A - MATIERES PREMIERES

- 1 - Solvant, Monomère
- 2 - Catalyseur

B - APPAREILLAGE

- 1 - Enceinte réactionnelle
- 2 - Charge

C - CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

- 1 - Principe
- 2 - Enceinte à détente
- 3 - Unité d'analyse par chromatographie gazeuse
- 4 - Etalonnage

D - ETUDE CINETIQUE

- 1 - Protocole d'expérimentation
- 2 - Résultats expérimentaux
- 3 - Essai d'interprétation théorique
- 4 - Vérification expérimentale des résultats cinétiques
- 5 - Energie d'activation
- 6 - Conclusion

CHAPITRE II - ETUDE DE LA MACROSTRUCTURE

A - INTRODUCTION

B - CONFIGURATION ET CONFORMATION - CRISTALLINITE

- 1 - Cristallinité par diffraction X
- 2 - Résultats expérimentaux
- 3 - Conclusion

C - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

- 1 - Introduction
- 2 - Résultats expérimentaux
- 3 - Conclusion

D - DEGRE DE POLYMERISATION

- 1 - Fractionnement total
- 2 - Masses moléculaires moyennes en nombre
 - a) Viscosimétrie
 - b) Analyse centésimale
- 3 - $\overline{DP}_n$ par R.M.N.

E - DISTRIBUTION DE MASSES

- 1 - Etude théorique
- 2 - Résultats expérimentaux
- 3 - Conclusion

CHAPITRE III - ETUDE APPROFONDIE DE LA STRUCTURE DU POLYMERE PAR R.M.N. - MICROSTRUCTURE

A - INTRODUCTION

B - TACTICITE

- 1 - Considérations théoriques
- 2 - Résultats expérimentaux
- 3 - Conclusion

C - ANALYSE DES PCV DE BAS $\overline{DP}_n$

D - CONCLUSION

CHAPITRE IV - MECANISMES REACTIONNELS

A - INTRODUCTION

B - CINETIQUE D'AMORCAGE

- 1 - But de l'étude
- 2 - Expérimentation
- 3 - Conclusion

C - MECANISMES REACTIONNELS DE LA POLYMERISATION

- 1 - Mécanismes de la réaction d'amorçage
- 2 - Mécanismes de la réaction d'arrêt
 - a) Phénomène de l'arrêt naturel
 - b) Phénomène de l'arrêt artificiel

D - CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES POLYMERES

Vu :
Les Membres du Jury ,

MM. PRETTRE
COLONGE
TRAMBOUZE
GUYOT

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 25 MAI 1964
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,
P. LOUIS

